JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

NEUE FOLGE

HERAUSGEGEBEN

VON

ERNST VON MEYER.

126733

BAND 67.

LEIPZIG, 1903.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

Wiederabdruck der im Journal für praktische Chemie veröffentlichten Abhandlungen ohne vorherige Genehmigung ist nicht gestattet.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

INHALT

des siebenundsechzigsten Bandes.

(Neue Folge.)

Erstes Heft.

(31. Dezember 1902.)

Seite

P. Klason: Über die Konstitution der Platinammoniakverbindungen 1

P. Klason und J. Wanselin: Über gemischte Platophosphinamminverbindungen 41

P. Petrenko-Kritschenko und Th. Stamogen: Die anormalen Salze des Pyridons und Lutidons 45

Zweites und drittes Heft.

(24. Januar 1903.)

Richard Ehrenfeld: Studien über die Zersetzung des Äthylalkohols durch Kohlenstoff, Aluminium und Magnesium bei höheren Temperaturen 49

J. Kondakow: Zur Geschichte des Fenchens. Eine Antwort an Herrn Wallach 94

Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg.

18. A. Darapsky: Über Benzhydrylhydrazin und symmetrisches Dibenzhydrylhydrazin 112

Giacomo Ponzio: Über die Konstitution der sogenannten primären Dinitrokohlenwasserstoffe $R.CHN_2O_4$ . . . 137

E. Rupp: Zur Jodometrie des Hydrazins 140

R. Stollé: Über die Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Äthylenbromid. Vorläufige Mitteilung 143

Viertes Heft.

(14. Februar 1903.)

Seite

K. Brand: Über die Einwirkung von Alkali und Alkoholen auf Ortho-Chlornitrobenzol 145

Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg.

18. A. Darapsky: Über Benzhydrylhydrazin und symmetrisches Dibenzhydrylhydrazin. (Schluß) . . . 164

J. Kondakow und J. Schindelmeiser: Über einige Derivate des Menthols 193

Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg.

19. R. Stollé: Zur Kondensation von Aceton mit Bernsteinsäureester 197

R. Scholl: Herrn Ponzio zur Antwort 200

Fünftes und sechstes Heft.

(2. März 1903.)

Mitteilung aus dem chemischen Institut der Univ. Erlangen.

M. Busch: Über heterobicyklische Verbindungen der Thiobiazol- und Triazolreihe 201

W. Kamphausen und S. Schneider: Über Endothiodiphenylthiobiazolin 216

Albert Spitta: Über Brom- und Joddiphenylthiobiazolinthioäthan 239

S. Schneider: Über Endothiophenylthiobiazolin und Endothiomethylphenylthiobiazolin 246

E. Blume: Über Endothio-5-phenylparatolylthiobiazolin 257

S. Schneider: Über Endoxydiphenyldihydrotriazol . 263

K. Elbs und W. Kirsch: Über m-Azophenol 265

E. Richter: Über die quantitative Überführbarkeit der Harnsäure in Harnstoff 274

J. Kondakow: Über Bornylen 280

Gustav Heller: Über Dithiokarbamate sekundärer aromatischer Basen 285

V. Internationaler Congress für angewandte Chemie. Berlin 1903, 2.—8. Juni 288

Siebentes Heft.

(23. März 1903.)

Seite

Untersuchungen aus dem chemischen Laboratorium von Prof. Alex. Saytzeff zu Kasan.

89. Alexius Albitzky: Beitrag zur Kenntnis von Isomerieverhältnissen der Öl-, Elaidin-, Eruka- und Brassidinsäure 289

H. Walbaum und O. Hüthig: Beiträge zur Kenntnis des Neroliöles und Petitgrainöles 315

Paul Diergart: Nochmals ψευδάργυρος und seine vermeintliche Identität mit Zink 326

Hugo Kauffmann: Ein Beitrag zu den Substitutionsgesetzen bei aromatischen Verbindungen 334

P. Schönherr: Einwirkung von Kohlenoxychlorid auf p-Amidophenol. (Vorläufige Mitteilung) 339

E. von Meyer: Kondensation von Dinitrilen mit Phenolen. (Vorläufige Mitteilung) 342

V. Internationaler Kongreß für angewandte Chemie . . . 343

Berichtigung 344

Achtes und neuntes Heft.

(17. April 1903.)

D. Strömholm: Einige Beobachtungen über Superjodide . 345

Untersuchungen aus dem chemischen Laboratorium von Prof. Alex. Saytzeff zu Kasan.

90. A. Albitzky: Über die Oxydation ungesättigter Säuren mit Caros Reagens 357

Untersuchungen aus dem organischen Laboratorium der Technischen Hochschule zu Dresden.

LV. R. von Walther und L. Hirschberg: Kondensationen von p-Chlorbenzylcyanid und aromatischen Säureestern durch Natriumäthylat 377

LVI. Hans Weissbach: Zur Kenntnis des Phenylhydrazoncyanessigesters und seiner Homologen, sowie des Benzolazocyanessigesters 395

A. A. Shukoff und P. J. Schestakoff: Über die Konstitution der Oxystearinsäuren 414

Seite

Wl. Ipatiew: Zur Frage der Zersetzung des Äthylalkohols in Gegenwart verschiedener Katalysatoren 420
Nic. Teclu: Zur Darstellung des festen Kohlendioxyds . . 423
Nic. Teclu: Zur Synthese des Wassers durch Verbrennung 426
R. Ehrenfeld: Berichtigung 428
Paul Diergart: Nachtrag zu meiner zweiten Arbeit über *ψευδάργυρος* 429

Zehntes Heft.

(2. Mai 1903.)

E. von Meyer: Aus Justus Liebigs Lehr- und Wanderjahren. Ein Gedenkblatt zu seinem 100. Geburtstage . 433

Untersuchungen aus dem organisch-chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule zu Dresden.

LVII. R. von Walther: Zur Kenntnis der Einwirkung von Natrium auf Nitrile 445

Wilhelm Vaubel: Über den Nachweis der Hydratbildung mit Hilfe der Bestimmung der Verteilung zwischen zwei Lösungsmitteln 473

K. Elbs und H. Schlemmer: Umwandlungsvorgänge bei aromatischen Nitrothioharostoffen 479

Elftes und zwölftes Heft.

(3. Juni 1903.)

Untersuchungen aus dem organisch-chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule zu Dresden.

LVIII. R. von Walther und E. Krumbiegel: Zur Kenntnis der Synthese von Triazolen mittels Natrium und Nitrilen 481

LIX. R. von Walther: Chinolinsynthese aus Dinitrilen 504

LX. A. Sommer: Über die Einwirkung von Aminen auf Derivate des Trinitro-p-toluidins 513

J. Kondakow und V. Skworzow: Über Thujen 573

K. Elbs und W. Keiper: Ein Verfahren zur Darstellung von Phentriazolen 580

Berichtigungen 584

Über die Konstitution der Platinammoniakverbindungen;

von

Peter Klason.

Vor etwa sieben Jahren habe ich[1]) die Möglichkeit angezeigt, daß Ammoniak in den verschiedenen Platinammoniakverbindungen dieselbe Stellung haben könnte, wie z. B. Sauerstoff in den Säuren. Wie in diesen der Sauerstoff teils anhydrisch, teils hydratisch (amphogen) gebunden ist, so wäre es auch möglich, daß die Ammoniakkomplexe entweder nur anhydrisch, z. B. $a = Pt\begin{matrix}\cdot Cl\\ \cdot Cl\end{matrix}$, $(a = NH_3)$ oder nur hydratisch, z. B. $Pt\begin{matrix}-a\,.\,Cl\\ -a\,.\,Cl\end{matrix}$, oder schließlich teils anhydrisch, teils hydratisch gebunden sein könnten, z. B. $a = Pt\begin{matrix}-a\,.\,Cl\\ -Cl\end{matrix}$. Die theoretisch möglichen Platoammoniakchlorüre wären dann die folgenden, wobei nötigenfalls das Präfix „an" für das anhydrische Ammoniak benutzt worden ist:

1. $a = Pt\begin{matrix}\cdot Cl\\ \cdot Cl\end{matrix}$ = Platosemianamminchlorür.

2. $Pt\begin{matrix}-a.Cl\\ \cdot Cl\end{matrix}$ = Platosemiamminchlorür.

1. $\begin{matrix}a=\\ a=\end{matrix}Pt\begin{matrix}\cdot Cl\\ \cdot Cl\end{matrix}$ = Platoanamminchlorür.

2. $a = Pt\begin{matrix}-a.Cl\\ \cdot Cl\end{matrix}$ = Platosemianamminsemianamminchlorür.

3. $Pt\begin{matrix}-a.Cl\\ -a.Cl\end{matrix}$ = Platoamminchlorür.

---

[1]) Ber. 1895, S. 1477.

1. $\begin{matrix} a= \\ a= \end{matrix}$ Pt $\begin{matrix} -a.Cl \\ .\,Cl \end{matrix}$ = Platosemianamminsemidiamminchlorür

2. a = Pt $\begin{matrix} -a.Cl \\ -a.Cl \end{matrix}$ = Platosemiamminsemidiamminchlorür.

1. $\begin{matrix} a= \\ a= \end{matrix}$ Pt $\begin{matrix} -a.Cl \\ -a.Cl \end{matrix}$ = Platodiamminchlorür.

Diese hier benutzte Terminologie schließt sich so eng wie nur möglich der gewöhnlich benutzten an. Ich bemerke aber hier, daß Platosemiamminsemianamminchlorür gewöhnlich Platosemidiamminchlorür benannt wird. Dieser Namen wäre als der kürzere zweifellos vorzuziehen. Da die Verbindung aber sich durchaus nicht wie ein wahres Diammin verhält, namentlich kein Elektrolyt ist, scheint mir doch die andere Benennung zweckmäßiger. Übrigens werde ich diese Verbindung (Peyrone's Chlorür) auch α-Platodiammoniakchlorür, ebenso wie Platoamminchlorür (Reisets' zweites Chlorür) β-Platodiammoniakchlorür benennen. Demzufolge wird auch das dritte isomere Chlorür γ-Platodiammoniakchlorür benannt. Ebenso werden bisweilen die Namen Platotriammoniak- und Platotetrammoniakchlorür benutzt.

Viele, namentlich tautomere Verbindungen zeigen, daß der anhydrische Sauerstoff durch Umlagerung in hydratischen übergehen kann und umgekehrt, z. B. die tautomeren Formen der Cyansäure: HO.CN und HNCO, und der Cyanursäure: $(HOCN)_3$ und $(HNCO)_3$. Ähnliches darf man auch hier erwarten. In der That kann auch Platosemiamminsemianamminchlorür, a = Pt $\begin{matrix} -a.Cl \\ .\,Cl \end{matrix}$, durch direkte Umlagerung in Platoamminchlorür, Pt $\begin{matrix} -a.Cl \\ -a.Cl \end{matrix}$, übergeführt werden. Hier kann aber die umgekehrte Reaction nicht stattfinden. Die hydratische Lage des Ammoniaks ist somit hier die beständigere. Umgekehrt ist in gewissen Platosulfin- und Platoseleninverbindungen die gemischte Lage die bevorzugtere. Wie ich später zeigen werde, gehen ähnliche Umlagerungen bei den Platotetrammoniakverbindungen so leicht in beiden Richtungen vor sich, daß man bei diesen Verbindungen das Vorhandensein einer wahren Tautomerie annehmen muß.

Der anhydrische Sauerstoff kann nicht nur durch Umlagerung, sondern viel gewöhnlicher durch Aufnahme von Wasser in hydratischen übergehen und umgekehrt. In derselben Weise kann das anhydrische Ammoniak z. B. durch Aufnahme von Salzsäure in das hydratische übergehen:

$$a = Pt\begin{matrix}-a.Cl\\.Cl\end{matrix} + HCl = \begin{matrix}NH_4\\Cl\end{matrix}.\ Pt\begin{matrix}-a.Cl\\.Cl\end{matrix}\ \text{(Cossas Salz)}.$$

Umgekehrt kann die letzte Verbindung unter Umständen in die erstere unter Verlust von Salzsäure übergeführt werden.

In derselben Meinung könnte man annehmen, daß Platoanamminchlorür, $\begin{matrix}a =\\a =\end{matrix} Pt\begin{matrix}.Cl\\.Cl\end{matrix}$, und Ammoniumplatinchlorür, $\begin{matrix}NH_4.\\Cl.\end{matrix} Pt\begin{matrix}.Cl\\.Cl\end{matrix}$, anhydrische und hydratische Formen wären, so daß die Doppelsalze, bezw. die Chlorosäuren zu den Platinanamminverbindungen in demselben Verhältnisse stehen, wie die Hydrate zu den Anhydriden.

Um nun diesen Gedankengang einer experimentellen Begründung zu unterwerfen, ohne welche er wertlos wäre, muss ein besonderes Reagens benutzt werden, welches diese beiden verschiedenen Stellungen des Ammoniakes deutlich angibt. Ich habe ein solches in den Mercaptanen gefunden.

In den Mercaptanen kann bekanntlich das am Schwefel sitzende Wasserstoffatom durch verschiedene Metalle ersetzt werden. Von solchen Mercaptiden haben wir drei wohl getrennte Klassen, welche durch folgende generelle Gleichungen charakterisiert werden:

1. $M.SR + HCl \longrightarrow MCl + HSR.$
2. $M.SR + HCl \rightleftarrows MCl + HSR.$
3. $M.SR + HCl \longleftarrow MCl + HSR.$

Zur ersten Klasse gehören die Alkalimercaptide, zur zweiten die Mercaptide der meisten schweren Metalle, zur dritten schließlich die Mercaptide von gewissen negativen Metallen, vor allem Platin, Palladium und Gold. Da es nun anscheinend die Positivität oder Negativität der Metalle ist, welche diesen Unterschied der Mercaptide bedingt, darf man auch

erwarten, daß der Platodiamminkomplex, als der am meisten positive, Mercaptide der ersten Klasse, Platoammin, als weniger positiv, Mercaptide der zweiten, Platoanammin schließlich, als noch weniger positiv, Mercaptide der dritten Klasse geben werden, wie folgende Formeln veranschaulichen:

1. $\begin{matrix} a= \\ a= \end{matrix} Pt \begin{matrix} -a.SR \\ -a.SR \end{matrix} + 2HCl \longrightarrow \begin{matrix} a= \\ a= \end{matrix} Pt \begin{matrix} -a.Cl \\ -a.Cl \end{matrix} + 2RSH.$

2. $Pt \begin{matrix} -a.SR \\ -a.SR \end{matrix} + 2HCl \rightleftarrows Pt \begin{matrix} -a.Cl \\ -a.Cl \end{matrix} + 2RSH.$

3. $\begin{matrix} a= \\ a= \end{matrix} Pt \begin{matrix} .SR \\ .SR \end{matrix} + 2HCl \longleftarrow \begin{matrix} a= \\ a= \end{matrix} Pt \begin{matrix} .Cl \\ .Cl \end{matrix} + 2RSH.$

Ganz in Übereinstimmung hiermit übt Mercaptan keine Einwirkung auf Platodiamminchlorür aus und von den beiden isomeren Platodiammoniakchlorüren gibt das eine ein Mercaptid, $Pt \begin{matrix} -a.Cl \\ -a.SR \end{matrix}$, welches durch Säuren unter Mercaptanentwickelung in die ursprüngliche Verbindung übergeht, das andere eine isomere Verbindung, $a = Pt \begin{matrix} -aCl \\ SR \end{matrix}$, welche mit Säuren keine Spur Mercaptan entwickelt. Unter diesen Umständen ist es, meiner Meinung nach, erlaubt den Schluß zu ziehen, daß diejenigen Verbindungen, welche mit Säuren Mercaptan entwickeln, den Komplex Pt—a.SR, die anderen wieder den Komplex a = PtSR enthalten, mithin daß, wenn ein Platinammoniakmercaptid durch Kochen mit Salzsäure keine Spur Mercaptan entwickelt, der Mercaptanrest an das Platinatom selbst gebunden ist und umgekehrt.

Schließlich darf man erwarten, daß der Complex a = Pt.Cl weniger fähig ist zur Ionisierung als Pt—a.Cl.

Wir haben somit vier Mittel, um zu erforschen, ob der Komplex a = Pt.Cl oder Pt—a.Cl vorliegt:

1. die Möglichkeit oder Unmöglichkeit von Umlagerungen,

2. die Umkehrbarkeit oder Nichtumkehrbarkeit der Reaktion bei den Amminchloriden und Amminmercaptiden,

3. die relative Leichtigkeit, womit Ammoniakkomplexe in den Platinammoniakverbindungen durch Salzsäure in Salmiak übergehen,

4. die Reaktionsgeschwindigkeit bezw. das elektrische Leitungsvermögen.

Ich werde nun erst die Verhältnisse bei den verschiedenen Platoammoniakverbindungen generell angeben, um danach zum experimentellen Theil überzugehen.

I. Platomonammoniakverbindungen.

Bis jetzt hat man nicht das Platomonammoniakchlorür aus seinen Verbindungen mit Chlorkalium oder Chlorammonium darstellen können. Dieses ist mir schließlich in einfachster Weise gelungen. Wird nämlich eine wässrige Lösung von Wasserstoffsemiamminchlorür, $\begin{matrix}H.\\Cl.\end{matrix}Pt\begin{matrix}-a.Cl\\.Cl\end{matrix}$, bei gewöhnlicher Temperatur wiederholt zur Trockne verdunstet, so verliert die Verbindung jedesmal einen Teil des Chlorwasserstoffes und geht schließlich in Platosemiamminchlorür über. Es hat sich nun gezeigt, daß dieses Chlorür weder durch Erhitzen noch auf andere Weise in eine isomere Form übergeführt werden kann. Schon deswegen ist es wahrscheinlich, daß das Ammoniak zwischen Metall und Chlor sitzt. Dieses widerspricht auch nicht dem Verhalten zum Mercaptan, denn das durch Substitution eines Chloratoms durch den Mercaptanrest entstehende Mercaptid, $Pt\begin{matrix}-a\,Cl\\SR\end{matrix}$, entwickelt keine Spur Mercaptan beim Kochen mit Salzsäure.

Werden aber beide Chloratome durch Mercaptanreste ersetzt, wobei die Verbindung $Pt\begin{matrix}-a.SR\\SR\end{matrix}$ in erster Linie entsteht, so wird durch den Ersatz des negativen Chloratoms durch den viel weniger negativen Mercaptanrest das Ammoniak so lose gebunden, daß schon bei der Darstellung der größte Teil davon weggeht. Salzsäure entwickelt daher mit der Verbindung kein Mercaptan, oder doch nur Spuren davon, sondern nimmt einfach den Rest des Ammoniaks an sich unter Bildung von Platinmercaptid.

Die unsymmetrische Natur des α-Platodiammoniakchlorürs gibt sich unter anderem dadurch kund, daß das eine Ammoniakmolekül stärker gebunden ist als das andere. Durch Salz-

säure wird nämlich das Chlorür, wie schon angedeutet, leicht in das Salz von Cossa übergeführt:

$$a = Pt\begin{matrix}-a.Cl\\.Cl\end{matrix} + HCl = \begin{matrix}NH_4\\Cl\end{matrix}\,.\,Pt\begin{matrix}-a.Cl\\.Cl\end{matrix}.$$

Die Ammoniakmoleküle sind somit im α-Chlorür verschieden gebunden. Dasselbe Verhältnis wiederholt sich in den Platodiamminverbindungen:

$$\begin{matrix}a=\\a=\end{matrix} Pt\begin{matrix}-a.Cl\\-a.Cl\end{matrix} + 2HCl = Pt\begin{matrix}-a.Cl\\-a.Cl\end{matrix} + 2NH_4Cl.$$

Da nun die bei der Überführung von Platodiammin-chlorür in Platoamminchlorür rückständige Ammoniakmoleküle, wie später gezeigt werden soll, unzweifelhaft zwischen Platin und Chlor sitzen, so muß auch im Platosemiamminchlorür das Ammoniak dieselbe Function haben.

Die Platosemiamminbase ist sehr schwach, denn ihre Salze sind in Lösung stark hydrolysiert.

II. Platodiammoniakverbindungen.

Von den drei nach der Theorie möglichen Diammoniak-chlorüren: $\begin{matrix}a=\\a=\end{matrix} Pt\begin{matrix}.Cl\\.Cl\end{matrix}$ (γ-Chlorür), $a = Pt\begin{matrix}-a.Cl\\.Cl\end{matrix}$ ($= \alpha$-Chlorür) und $Pt\begin{matrix}-a.Cl\\-a.Cl\end{matrix}$ ($= \beta$-Chlorür), ist es möglich, daß das γ-Chlorür in sehr kleinen Mengen zugleich mit dem α-Chlorür bei der Einwirkung von Ammoniak auf Kaliumplatinchlorür entsteht. Es existieren aber mit Sicherheit drei isomere Platomethyl-sulfinchlorüre, von welchen das γ-Chlorür als einzigstes Reaktionsprodukt durch Einwirkung von Methylsulfid auf eine kalt gehaltene und verdünnte Lösung von Kaliumplatinchlorür entsteht. Es geht sehr langsam bei gewöhnlicher Temperatur, schnell bei 45°, in das α-Chlorür über.

Es ist zu erwarten, daß die γ-Verbindungen am wenigsten zur Ionisierung fähig sind, die β-Verbindungen dagegen am meisten. Das γ-Platomethylsulfinchlorür, als absolut unlöslich, ist auch nicht ionisierbar, und wie ich schon früher gezeigt habe[1]), zeigt sowohl das Leitungsvermögen wie auch das Ver-

[1]) A. a. O. S. 1493.

halten zum Silbernitrat, daß die β-Form viel mehr als die α-Form in Lösung ionisiert ist.

Auf das α-Chlorür wirkt Mercaptan ein nach der Gleichung:

$$a = Pt\begin{matrix}-a.Cl\\.\ Cl\end{matrix} + C_2H_5SH = a = Pt\begin{matrix}-a.Cl\\.\ SC_2H_5\end{matrix} + HCl,$$

es entsteht Platosemimercaptidsemidiamminchlorür. Der Mercaptanrest ist in dieser Verbindung ebenso latent wie z. B. Chlor in Chlorbenzol. Das Salz verhält sich in jeder Beziehung wie ein wahres Platosemidiamminsalz und gibt somit dem Magnus'schen Salz analoge Doppelsalze, z. B. $\left(a = Pt\begin{matrix}-a.Cl\\.\ SC_2H_5\end{matrix}\right)_2 . PtCl_2$. Unter geeigneten Bedingungen zerfällt es nach der Formel:

$$2\,a = Pt\begin{matrix}-a\,Cl\\.\ SC_2H_5\end{matrix} = \begin{matrix}a =\\ a =\end{matrix} Pt\begin{matrix}-a.Cl\\-a.Cl\end{matrix} + Pt(SC_2H_5)_2$$

eine Reaktion, die vielfach bei intermediären Verbindungen stattfindet.

Die Verhältnisse beim β-Chlorür sind nicht weniger klar. Mercaptan reagiert hier nach der Formel:

$$Pt\begin{matrix}-a.Cl\\-a.Cl\end{matrix} + C_2H_5SH = Pt\begin{matrix}-a.SC_2H_5\\-a.Cl\end{matrix},$$

es entsteht somit eine isomere Verbindung: Platosemiammin-mercaptidsemiamminchlorür. Wird dieses mit Salzsäure erwärmt, so wird unter Mercaptanentwicklung Platoamminchlorür regeneriert.

In $a = Pt\begin{matrix}-a.Cl\\SC_2H_5\end{matrix}$ ist das eine Ammoniakmolekül sehr schwach gebunden, so daß die Verbindung allmählich auch mit sehr verdünnten Säuren, teilweise sogar mit Wasser allein, in $Pt\begin{matrix}-a.Cl\\-SC_2H_5\end{matrix}$ übergeht, welche Verbindung, wie schon angegeben, größtenteils durch Mercaptan in Platinmercaptid übergeführt wird. β-Chlorür reagiert dagegen mit 2 Mol. Mercaptan nach der Formel:

$$Pt\begin{matrix}-a.Cl\\-a.Cl\end{matrix} + 2C_2H_5SH = Pt\begin{matrix}-a.SC_2H_5\\-a.SC_2H_5\end{matrix} + 2HCl.$$

Auch diese Reaction ist reversibel, denn Platoammin-mercaptid entwickelt, mit Salzsäure gekocht, Mercaptan unter Regeneration von Platoamminchlorür.

Da in dem α-Chlorür die zwei Chloratome verschieden gebunden sind, darf man die Existenz von solchen Verbindungen, die z. B. zugleich Chlorüre und Sulfate sind, erwarten. Solche existieren unzweifelhaft. Wenn man aus der Lösung des α-Chlorürs die Hälfte des Chlors durch Silbersulfat ausfällt, so kann das Filtrat vom gebildeten Chlorsilber in gelinder Wärme bis zu einem Gehalt von mehreren Prozent Platin concentriert werden, ohne daß das an sich sehr schwerlösliche α-Chlorür auskristallisiert. Über eine gewisse Grenze geht es aber nicht, ohne daß diese Kristallisation erfolgt. Beim β-Chlorür findet man keine Spur von dieser Erscheinung.

Mit Salzsäure gibt das α-Chlorür, wie schon erwähnt, das Semiammindoppelsalz von Cossa. Das β-Chlorür ist viel beständiger gegen Säuren, und wenn es hydratisiert wird, erhält man ausschließlich Ammoniumplatinchlorür ohne eine Spur von Cossas Salz. Es ist somit offenbar, daß die beiden Ammoniakmoleküle im β-Chlorür symmetrisch, im α-Chlorür dagegen unsymmetrisch sind.

Man erinnere sich schließlich des ersten, von Cleve gelieferten Beweises für den unsymmetrischen Bau des α-Chlorürs: der Tatsache nämlich, daß das α-Chlorür immer ein gemischtes β-Chlorür gibt, wenn darin erst zwei substituierte Ammoniake (b) eingeführt und dann wieder weggenommen werden:

$$a = Pt\begin{matrix}-a.Cl\\.\ Cl\end{matrix} + 2b = \begin{matrix}a =\\ b =\end{matrix} Pt\begin{matrix}-a.Cl\\-b.Cl\end{matrix} = Pt\begin{matrix}-a.Cl\\-b.Cl\end{matrix} + a + b.$$

Es liegt somit eine Fülle von Tatsachen vor, die sämtlich für den unsymmetrischen Bau des α-Chlorürs und den symmetrischen des β-Chlorüres sprechen. Nun ist aber Jörgensen vor einiger Zeit mit einer unerwarteten Hypothese gekommen, wonach gerade umgekehrt α-Chlorür symmetrisch, β-Chlorür unsymmetrisch wäre. Die einzige von ihm angeführte Tatsache, welche für die symmetrische Struktur des α-Chlorürs sprechen sollte, ist der genetische Zusammenhang zwischen α-Chlorür und Cossa's Ammoniumsalz. Schreibt man nämlich das α-Chlorür $Pt\begin{matrix}-a.Cl\\-a.Cl\end{matrix}$ und das Ammoniumsalz $Pt\begin{matrix}-a.Cl\\Cl-ClNH_4\end{matrix}$, so wird es nach Jörgensen leicht verständlich, warum das letzte in das erstere übergehen kann. Aber

selbst wenn man annehmen wollte, daß Cossas Salz wirklich diesen Bau hätte, fehlt eben diese Verständlichkeit; denn wenn die Verbindung $Pt\begin{matrix}-a.Cl\\Cl-Cl\,NH_4\end{matrix}$ Chlorwasserstoff verliert, muß man ja erwarten, daß die Verbindung $Pt\begin{matrix}-a.Cl\\.Cl=NH_3\end{matrix}$ entstehen sollte und nicht $Pt\begin{matrix}-a.Cl\\-a.Cl\end{matrix}$, welche erst durch Umlagerung gebildet wird; aber sobald eine Umlagerung stattgefunden hat, ist eben der genetische Zusammenhang verwischt. Dieser tritt aber bei der Annahme eines unsymmetrischen Baues des α-Chlorürs deutlich hervor.

$$a=Pt\begin{matrix}-a.Cl\\.Cl\end{matrix}+HCl=\begin{matrix}NH_4-\\Cl-\end{matrix}Pt\begin{matrix}-a.Cl\\.Cl\end{matrix}.$$

Man sieht ohne weiteres, daß die Verbindungen unter Umständen in einander übergehen können.

III. Platotriammoniakverbindungen.

Es existiert nur ein Platotriammoniakchlorür, welches von Cleve dargestellt worden ist. Alle Bemühungen, eine isomere Verbindung darzustellen, sind erfolglos geblieben. Dieses Chlorür ist zugleich ein Diamminchlorür und ein Ammin-chlorür, somit nach der Formel $a=Pt\begin{matrix}-a.Cl\\-a.Cl\end{matrix}$ gebaut. Seine Diamminnatur zeigt es in dem Doppelsalz $\left(a=Pt\begin{matrix}-a.Cl\\-a.Cl\end{matrix}\right)_2PtCl_2$, seine Amminnatur in seinem Verhalten zu den Mercaptanen, womit es nach der Formel

$$a=Pt\begin{matrix}-a.Cl\\-a.Cl\end{matrix}+2RSH=Pt\begin{matrix}-a.SR\\-a.SR\end{matrix}+NH_4Cl+HCl$$

reagiert.

IV. Platotetrammoniakverbindungen.

Niemand hat daran gezweifelt, daß im Platodiammin-chlorür das Chlor am Stickstoff sitzt. Dieses tritt auch deutlich in dem Verhalten zu den Mercaptanen hervor. Mercaptane reagieren ebensowenig auf Platodiamminchlorür wie auf Salmiak. Das Platodiamminhydrat reagiert dagegen mit den Mercaptanen primär nach der Formel:

$$\begin{matrix} a = \\ a = \end{matrix} Pt \begin{matrix} -a.OH \\ -a.OH \end{matrix} + 2RSH = \begin{matrix} a = \\ a - \end{matrix} Pt \begin{matrix} -a.SR \\ -a.SR \end{matrix} + 2H_2O.$$

Das den Alkalimercaptiden analoge Platodiamminmercaptid verliert aber das anhydrische Ammoniak und geht in Platoamminmercaptid über:

$$\begin{matrix} a = \\ a = \end{matrix} Pt \begin{matrix} -a.SR \\ -a.SR \end{matrix} = Pt \begin{matrix} -a.SR \\ -a.SR \end{matrix} + 2a.$$

Daß hier wirklich Platodiamminmercaptid in erster Linie gebildet wird, kann man daraus erkennen, daß eine merkbare Wärmentwicklung beim Zusatz von Mercaptan zum Hydrat stattfindet, während die Ammoniakentwicklung nur allmählich eintritt. Die hier angegebene Reaction zwischen dem Platodiamminhydrat und Mercaptanen findet auch statt zwischen Platodiamminchlorür und Mercaptanen, wenn Ammoniak oder eine andere Basis anwesend ist. Eine Verbindung

$$\begin{matrix} a = \\ a = \end{matrix} Pt \begin{matrix} -a.SR \\ -a.SR \end{matrix} \text{ sowohl wie } a = Pt \begin{matrix} -a.SR \\ -a.SR \end{matrix}$$

ist somit nur vorübergehend existenzfähig. Je mehr negativ der am Stickstoff gebundene Komplex ist, desto stärker ist das anhydrische Ammoniak gebunden. $\begin{matrix} a = \\ a = \end{matrix} Pt \begin{matrix} -a.Cl \\ -a.Cl \end{matrix}$ ist somit in der Hitze bedeutend beständiger als $\begin{matrix} a = \\ a = \end{matrix} Pt \begin{matrix} -a.J \\ -a.J \end{matrix}$, und wenn ein so viel weniger negative Komplex wie SC_2H_5 oder SC_6H_5 das Chlor substituiert, dann fällt das anhydrische Ammoniak weg. Auch das hydratische Ammoniak wird bei Anwesenheit von negativen Komplexen viel stärker gebunden. In $Pt \begin{matrix} -a.Cl \\ -a.Cl \end{matrix}$ ist das Ammoniak sehr viel stärker gebunden als in $Pt \begin{matrix} -a.SR \\ -a.SR \end{matrix}$. Alles dieses steht wohl im Zusammenhange mit der Neigung zur Bildung von nicht oder weniger ionisierten Verbindungen.

V. Gemischte Platotetrammoniakverbindungen.

Diese sind theoretisch sehr wichtig, denn hier haben wir nach Beweisen zu suchen, in welcher Weise die von mir so genannten anhydrischen Ammoniakmoleküle gebunden sind.

Wenn, wie Jörgensen annimmt, sämtliche Ammoniakmoleküle zwischen dem Metall und dem Chlor sitzen, wird die Formel des Platotetrammoniakchlorürs $Pt\begin{matrix}-a-a.Cl\\-a-a.Cl\end{matrix}$. Ist diese Auffassung richtig, so darf man die Existenz von zwei Platopyridintriammoniakchlorüre erwarten: $Pt\begin{matrix}-p-a.Cl\\-a-a.Cl\end{matrix}$ und $Pt\begin{matrix}-a-a.Cl\\-a-p.Cl\end{matrix}$ (p = Pyridin). Die erste Verbindung muß nach der Formel $Pt\begin{matrix}-p.Cl\\.\ Cl\end{matrix} + 3a = Pt\begin{matrix}-p-a.Cl\\-a-a.Cl\end{matrix}$ entstehen, die zweite aber nach der Formel

$$Pt\begin{matrix}-a-a.Cl\\-a\ .\ Cl\end{matrix} + p = Pt\begin{matrix}-a-a.Cl\\-a-p.Cl\end{matrix}.$$

Es existiert aber nur ein Platopyridintriammoniakchlorür. Er[1]) sucht allerdings diese Tatsache in der Weise zu deuten, daß die Valenzen des Platinatoms nicht auf die eintretenden Ammoniakkomplexe verschieden wirken können, und deswegen nur das eine von diesen Isomeren, — welches von diesen, bleibt unbekannt — entstehen kann. Es ist nun wahr, daß in $Pt\begin{matrix}-a-a.Cl\\-a-p.Cl\end{matrix}$ und $Pt\begin{matrix}-a-a.Cl\\-p-a.Cl\end{matrix}$ die Verbindungseinheiten des Platins verschieden auf die Ammoniakkomplexe wirken, aber wenn deswegen der eine in den anderen übergeht, so wäre ja keine isomere Platinverbindung möglich. Da es eine Tatsache ist, daß α-Platodiammoniakchlorür in β-Chlorür direkt übergeführt werden kann, geht somit nach Jörgensen $Pt\begin{matrix}-a.Cl\\-a.Cl\end{matrix}$ in $Pt\begin{matrix}-a-a-Cl\\.\ Cl\end{matrix}$ über, was ja in schroffstem Gegensatz zu seiner Annahme steht. Platin ist von allen Metallen dasjenige, welches Verbindungen mit der starrsten Lagerung gibt. Daß aber in oben erwähntem Falle nach seiner Auffassung in erster Hand zwei isomere Verbindungen entstehen müssen, ist aus folgenden Gründen klar. Da $Pt\begin{matrix}-p.Cl\\.\ Cl\end{matrix}$ mit Ammoniak, wie alle solche Verbindungen, erst in eine α-Diammoniakverbindung übergeht und diese nach ihm symme-

[1]) Z. anorg. Ch. 25 (1900), S. 353.

trisch ist, so entsteht demnach hier zuerst $Pt\begin{matrix}-p.Cl\\-a.Cl\end{matrix}$. Nun kann man sich entweder denken, daß die zwei noch eintretenden Ammoniakkomplexe sich entweder zwischen Chlor und die Stickstoffkomplexe oder zwischen diese Komplexe und das Platin einschieben. Was sie nun auch tun, so ist klar, daß Pyridin in derselben Weise sich dem Komplex Pt—a.Cl in $Pt\begin{matrix}a\,a\,Cl\\a\,Cl\end{matrix}$ gegenüber verhält.

Weiter muß man erwarten, daß $Pt\begin{matrix}-a.Cl\\-a.Cl\end{matrix}$ durch Einwirkung von Pyridin in $Pt\begin{matrix}-a-p.Cl\\-a-p.Cl\end{matrix}$, und $Pt\begin{matrix}-p.Cl\\-p.Cl\end{matrix}$ durch Einwirkung von Ammoniak in $Pt\begin{matrix}-p-a.Cl\\-p-a.Cl\end{matrix}$ übergeht, mithin daß die in solcher Weise entstandenen Verbindungen nicht identisch sein könnten. Der Versuch lehrt aber die Identität. Jörgensen[1]) sucht nun diese letzte Tatsache einmal dadurch zu erklären, daß Ammoniak resp. Pyridin in der Weise eintreten, daß in beiden Fällen dieselbe Verbindung $Pt\begin{matrix}-a-p.Cl\\-p-a.Cl\end{matrix}$ entsteht. Da aber die Folge dieser Auffassung wäre, daß die Verbindungseinheiten des Platins sich verschieden gegen den eintretenden Amminkomplexen verhalten, so hat er sie aufgegeben. Anstatt dessen nimmt er nun an, daß das α-Platodiammoniakchlorür symmetrisch, das β-Chlorür dagegen unsymmetrisch ist, oder gerade umgekehrt, wie man bisher angenommen hat. Diese Hypothese führt aber eine andere mit sich, nämlich, daß wenn zwei Ammoniakkomplexe austreten, diese in der Tetrammoniakverbindung selbst immer mit einander verbunden sind. Man erhält allerdings durch diese Annahme in beiden Fällen eine und dieselbe Verbindung $Pt\begin{matrix}-a-a.Cl\\-p-p.Cl\end{matrix}$, welche in gleich viele Moleküle $Pt\begin{matrix}-a-a.Cl\\.\,Cl\end{matrix}$ und $Pt\begin{matrix}-p-p.Cl\\.\,Cl\end{matrix}$ übergeführt werden kann.

Wer sieht aber nicht, daß alle diese Hypothesen nur

[1]) A. a. O.

dazu dienen, die Sache aus der Scylla in die Charybdis zu treiben? Denn, wie ich gezeigt habe, spricht jede bekannte Tatsache für den unsymmetrischen Bau des α-Diammoniakchlorürs, und ebenso jede bekannte Tatsache für den symmetrischen Bau des β-Chlorürs. Es sind einfach Tatsachen, womit man immer rechnen muß. Da nun diese Symmetrieverhältnisse gerade unvereinbar sind mit der Annahme, daß sämtliche Ammoniakmoleküle zwischen dem Metall und dem Chlor sitzen, so bleibt nur der Schluß übrig, daß diese Annahme nicht der Wirklichkeit entspricht. Für den Chemiker der fünfziger und sechziger Jahre konnte sie etwas Anziehendes haben, aber für die Jetztzeit, die doch so viel mehr Kenntnis der Chemie des Stickstoffs erworben hat, hat sie längst jede Wahrscheinlichkeit eingebüßt.

Die Identität der beiden Platodiammoniakdipyridinverbindungen, $\begin{matrix}a=\\a=\end{matrix}Pt\begin{matrix}-p.Cl\\-p.Cl\end{matrix}$ und $\begin{matrix}p=\\p=\end{matrix}Pt\begin{matrix}-a.Cl\\-a.Cl\end{matrix}$, läßt sich nun ganz ungesucht dadurch erklären, daß hier eine Form von Tautomerie vorliegt. In Lösung haben ja beide Kationen $\begin{matrix}a=\\a=\end{matrix}Pt\begin{matrix}p-\\p-\end{matrix}$ und $\begin{matrix}p=\\p=\end{matrix}Pt\begin{matrix}a-\\a-\end{matrix}$ einen sehr ähnlichen Bau. Daß sie leicht in einander übergehen können, ist schon deswegen nicht unwahrscheinlich. Der in der organischen Chemie so häufig vorkommende leichte Übergang von Carbonyl in Carbinol und umgekehrt zeigt ja ganz analoge Verhältnisse. Deswegen enthält die Lösung ebenso viele Moleküle von der einen wie von der anderen Verbindung, und man erhält daher auch mit Salzsäure bei 100° $Pt\begin{matrix}-p.Cl\\-p.Cl\end{matrix}$ und $Pt\begin{matrix}-a.Cl\\-a.Cl\end{matrix}$ zu etwa gleichen Molekülen, wie Jörgensen[1]) nachgewiesen hat. Im Einklange damit steht, daß bei der Einwirkung von Phenylmercaptan bei gewöhnlicher Temperatur $Pt\begin{matrix}-a.SC_6H_5\\-a.SC_6H_5\end{matrix}$ und $Pt\begin{matrix}-p.SC_6H_5\\-p.SC_6H_5\end{matrix}$ auch zu gleichen Molekülen entstehen.

Es liegt hier freilich nahe anzunehmen, daß die anhydrischen Ammoniakkomplexe nur eine Valenz des Platinatoms

[1]) Dies. Journ. [2] 33 (1886), 489.

sättigen, denn dann sind die Kationen $\overset{-a-}{-a-}Pt\overset{-p-}{-p-}$ und $\overset{-p-}{-p-}Pt\overset{-a-}{-a-}$ völlig identisch. Eine ähnliche Annahme macht auch Werner. Die Tatsachen stimmen aber durchaus nicht damit überein. Denn die eine der tautomeren Formen ist in fester Form wahrscheinlich bevorzugt. Die Experimente haben diese Annahme gestützt. Werden nämlich die zwei anhydrischen Ammoniakkomplexe nicht durch Salzsäure in Lösung, sondern durch Hitze allein weggenommen, so zerfallen etwa 75 % der Substanz in $Pt\overset{-p.Cl}{-p.Cl}$ und 2a und 25 % in $Pt\overset{-a.Cl}{-a.Cl}$ und 2p. Da es nun immer die anhydrischen Ammoniake sind, welche weggehen, darf man wohl annehmen, dass die Verbindung in fester Form die Zusammensetzung $\overset{a=}{a=}Pt\overset{-p.Cl}{-p.Cl}$ hat.

Aber man kann auch andere sichere Beweise vorbringen, daß die anhydrischen Ammoniakmoleküle mit zwei Valenzen am Platinatom gebunden sind. Wenn die additiven Moleküle verschiedene typische Elemente haben, wie z. B. Stickstoff und Schwefel oder Stickstoff und Phosphor, dann sind solche Verbindungen auch in Lösung nicht tautomer. Platoamminmethylsulfinchlorür hat auch in Lösung nur die Formel $\overset{a=}{a=}Pt\overset{-Me_2S.Cl}{-Me_2S.Cl}$, denn es sind immer die Ammoniakmoleküle, welche austreten:

$$\overset{a=}{a=}Pt\overset{-Me_2S.Cl}{-Me_2S.Cl} + 2KJ = Pt\overset{-Me_2S.J}{-Me_2S.J} + 2KCl + 2a.$$

In derselben Weise ist Platosemiäthylsulfinamminsemidiamminchlorür nur nach der Formel $\overset{a=}{\ddot{A}_2S=}Pt\overset{-a.Cl}{-a.Cl}$ gebaut, denn es treten immer 1 Mol. Ammoniak und 1 Mol. Aethylsulfid aus:

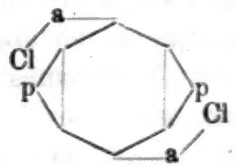
$$\overset{a=}{\ddot{A}_2S=}Pt\overset{-a.Cl}{-a.Cl} + 2KJ = Pt\overset{-aJ}{-aJ} + a + A_2S + 2KCl.$$

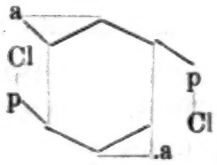
So verhält sich auch das entsprechende Platosemimethyl-

sulfinamminsemidiamminchlorür, $\begin{matrix} a = \\ Me_2S = \end{matrix} Pt \begin{matrix} -a.Cl \\ -a.Cl \end{matrix}$. Schließlich ist die wichtige Tatsache zu erwähnen, daß mit Triäthylphosphin (= ph) sogar zwei isomere Verbindungen, $\begin{matrix} ph = \\ ph = \end{matrix} Pt \begin{matrix} -a.Cl \\ -a.Cl \end{matrix}$ und $\begin{matrix} a = \\ a = \end{matrix} Pt \begin{matrix} -ph.Cl \\ -ph.Cl \end{matrix}$, dargestellt werden können, die auch in Lösung sehr verschiedene Eigenschaften haben.[1])

Die besprochene Tautomerie kann auch geometrisch veranschaulicht werden. Nähme man an, daß die Anziehungspunkte des Platinatoms nach den Ecken des Hexaëders verteilt wären (Platin kristallisiert regulär), so hätte man sechs unter sich ähnliche Angriffspunkte. Die gegenseitige Lage von ihnen könnte dann durch einer regulären sechseckigen Figur schematisch angegeben werden. Der Übergang von Platopyridinamminchlorür in Platoamminpyridinchlorür kann dann in folgender Weise wiedergegeben werden:

$\begin{matrix} p = \\ p = \end{matrix} Pt \begin{matrix} -a.Cl \\ -a.Cl \end{matrix}$ $\qquad$ $\begin{matrix} a = \\ a = \end{matrix} Pt \begin{matrix} -p.Cl \\ -p.Cl \end{matrix}$





Wie man sieht, ist die Lage der verschiedenen Atome in beiden Verbindungen dieselbe, nur die Bindungen sind verschieden.

Es ist somit hier auch gezeigt, daß die Ansichten von Werner nicht einmal bei den Platintetrammoniakverbindungen in voller Uebereinstimmung mit den experimentellen Tatsachen stehen. Noch weniger ist dieses der Fall bei den Platodiammoniakverbindungen, denn es ist erwiesen, daß die α- und β-Chlorüre nicht geometrisch, sondern struktur-chemisch verschieden sind; es ist auch erwiesen, daß das Chlor bei dem β-Platodiammoniakchlorür nicht am Platin, sondern am Stick-

[1]) Vgl. folgende Abhandlung.

stoff sitzt, mithin daß durchgängig seine Auffassung gegen die experimentellen Tatsachen verstößt. Nur das γ-Chlorür ist in Uebereinstimmung mit Werner's Ansichten gebaut, aber die Existenz dieser Form ist jedenfalls sehr labil.

Die hier entwickelte Auffassung nötigt freilich zur Annahme eines höheren Atomwertes des Platins als 2 resp. 4; aber heutzutage muß man doch zugeben, daß die alten Regeln für den Atomwert nicht mehr gelten, daß der höchste Atomwert nicht anders sein kann als das Gesamtbindungsvermögen des Atoms, welches nicht nach den typischen Prinzipien, sondern experimentell festzustellen ist.

Experimenteller Teil.

1. Darstellung von Ammoniumplatosemiamminchlorür, $NH_4Cl.Pt\overset{a.Cl}{\underset{Cl}{}}$. Zur Darstellung dieses Salzes verfährt man im Anfange zweckmäßig nach Jörgensen[1]) so, daß α-Platodiammoniakchlorür mit Salzsäure von angegebener Konzentration im Wasserbade, bis die Verbindung in Monamminchlorür übergegangen ist, erhitzt wird.

Jörgensen verfuhr weiter nach Cossa, er combinierte $PtaCl_2$ mit Pta_4Cl_2 und zersetzte die entstandene Verbindung mit Kaliumplatinchlorür. Weit bequemer arbeitet man aber in folgender Weise. Der Gehalt der salzsauren Lösung an Wasserstoffplatinchlorür, welcher bei richtiger Arbeit sehr gering ist, wird im aliquoten Teil durch Ausfällen mit Platodiamminchlorür bestimmt und darnach aus der ganzen Lösung durch eine berechnete Menge von dem Diamminchlorür ausgefällt. Darnach wird die Lösung einfach im Vakuum zur Trockne verdampft und der Rückstand aus Wasser umkristallisiert. Ebensowenig wie eine saure Lösung von Platinchlorür in der Hitze unzersetzt verdunstet werden kann, ist dieses der Fall mit einer sauren Lösung von Platosemiamminchlorür, denn Wasserstoffplatinchlorür ist ebenso wie Wasser-

[1]) Z. anorg. Ch. 24 (1900), S. 153.

stoffplatosemiamminchlorür in wässerigen Lösungen bei 100° nicht beständig. Dieses ist aber der Fall bei der Destillation im Vakuum. Auch durch Erhitzen einer Lösung von Kaliumplatinchlorür mit Platosemiamminsemianamminchlorür auf 130° habe ich Cossa's Doppelsalz erhalten; aber diese Darstellung ist weniger vorteilhaft.

2. Darstellung von Platosemiamminchlorür, $Pt\begin{matrix}-a.Cl\\.\ Cl\end{matrix}$. Nur Doppelsalze dieser Verbindung sind bis jetzt bekannt. Das Semiamminchlorür selbst läßt sich aber in einfachster Weise erhalten. Aus dem Kaliumsalz wird durch die berechnete Menge Wasserstoffplatinchlorid die freie Chlorosäure dargestellt. Die Lösung dieser Säure wird nun bei gewöhnlicher Temperatur im Luftzuge verdunstet. Diese Operation wird so oft wiederholt, bis keine Chlorosäure mehr vorhanden ist, wonach durch Schütteln mit kaltem Wasser das dann noch vorhandene Kaliumplatinchlorid gelöst wird. Was nun zurückbleibt, ist die gesuchte Verbindung $Pt\begin{matrix}-aCl\\.\ Cl\end{matrix}$.

Das Platosemiamminchlorür ist ein undeutlich kristallinisches, gelbbraun gefärbtes Pulver, welches kaum in kaltem Wasser löslich ist. In warmem Wasser löst es sich dagegen nicht unbedeutend mit gelber Farbe. Beim Erkalten kristallisiert aber nichts aus. Es ist dieses die Folge davon, daß das Chlorür vom Wasser stark hydrolysiert wird, denn die Lösung reagiert stark sauer. Man kann daher die Lösung in der Wärme nicht ohne Zersetzung konzentrieren, wohl aber bei gewöhnlicher Temperatur oder im Vakuum.

	Berechnet für $PtaCl_4$:	Gefunden:
Pt	68,90	68,94 %
Cl	25,09	24,76 „ .

Ich habe das Chlorür sowohl selbst wie zusammen mit Wasser und mit Essigsäure längere Zeit auf 108° erhitzt, ohne daß es sich verändert hat; wenn sodann die Lösung des Chlorürs mit Chlorkalium versetzt wird, so entsteht wieder das Doppelsalz.

3. Darstellung von Platinchlorür auf nassem Wege. Genau in derselben Weise wie Platosemiamminchlorid aus

seinem Doppelsalz, wird die braune Modifikation des Platinchlorürs aus Kaliumplatinchlorür dargestellt. Nilson[1]) erhielt durch Verdampfen einer Lösung von Wasserstoffplatinchlorür im Vakuum über Schwefelsäure und Kalihydrat eine braune, amorphe Masse, deren Zusammensetzung er in folgender Weise formuliert: $H_2Pt(OH)Cl_3 + H_2O$. Bei näherer Untersuchung habe ich aber gefunden, daß hier keine einheitliche Verbindung vorliegt, sondern einfach ein Gemisch von Wasserstoffplatinchlorür, $H_2PtCl_4 + 4H_2O$, und Platinchlorür. Wasserstoffplatinchlorür, im Vakuum getrocknet, hat somit sehr wahrscheinlich 4 Mol. Krystallwasser. Verdunstet man eine Lösung von Wasserstoffplatinchlorür in der Wärme, so wird es teilweise in Platinchlorid und eine niedrigere Oxydationsstufe des Platins, wahrscheinlich Platinsuboxyd, Pt_2O, zersetzt. Näher habe ich aber dieses Suboxyd noch nicht untersucht.

4. Einwirkung von Mercaptan auf Ammoniumplatosemiamminchlorür, $\begin{matrix} NH_4 \\ Cl \end{matrix} . Pt \begin{matrix} -a.Cl \\ .Cl \end{matrix}$. Wenn zu einer schwach alkoholischen Lösung von diesem Salz eine alkoholische Lösung von Mercaptan zugesetzt wird, so entsteht im Laufe einer halben Minute ein gelblicher, gelatinöser Niederschlag. Die Reaktion ist aber keine einfache. Schon nach Zusatz von etwa 4 Mol. Sulfhydrat zu 5 Mol. vom Salz ist alles Platin ausgefällt. Anstatt der einfachen Verbindung Platosemimercaptidsemiamminchlorür, $Pt \begin{matrix} -a.Cl \\ -SC_2H_5 \end{matrix}$, welche, wie später gezeigt werden soll, eine sehr leichtlösliche aber wenig stabile Verbindung ist, bildet sich hier ein hochmolekularer Körper etwa von der Zusammensetzung $4Pt \begin{matrix} -a.Cl \\ -SC_2H_5 \end{matrix} + Pt \begin{matrix} -a.Cl \\ .Cl \end{matrix}$.

	Berechnet:	Gefunden:
Pt	64,27	63,72 %
Cl	14,04	14,14 „
S	8,43	8,47 „
N	4,61	4,05 „
C	6,32	6,35 „
H	2,31	2,49 „.

[1]) Dies. Journ. [2] 15, 294.

Nur der Stickstoff ist erheblich geringer als berechnet. Der Körper hat daher mit der einfachen Verbindung $Pt\begin{matrix}-a.Cl\\-SC_2H_5\end{matrix}$ das gemeinsam, daß er sehr leicht einen Teil seines Ammoniaks verliert. Trotz vielfach veränderter Bedingungen ist es mir nicht gelungen, die Reaktion nach einfachen molekularen Verhältnissen vor sich gehen zu lassen.

Wird der Niederschlag mit Salzsäure gekocht oder besser auf 108° damit erhitzt, so löst er sich größtenteils allmählich zu einer sehr tiefbraunen Lösung, wobei keine Spur Mercaptangeruch entwickelt wird. Die Lösung enthält nun außer Salmiak Platosemichlorürsemimercaptid, $Pt\begin{matrix}.SC_2H_5\\.Cl\end{matrix}$, welches, nachdem die Salzsäure im Vakuum abdestilliert ist, durch Alkoholäther vom Salmiak getrennt werden kann. Diese sehr interessante Substanz ist aber nicht die obenstehende einfache intermediäre Verbindung zwischen Platinchlorür und Platinmercaptid, sondern vielmehr eine trimolekulare Form davon. Wird sie in Ammoniak gelöst, so kann durch Alkohol eine braungelbe, amorphe Substanz gefällt werden, welche der Zusammensetzung nach isomer mit $Pt\begin{matrix}-a.Cl\\SC_2H_5\end{matrix}$ ist. Das Molekülgewicht, nach der kryoskopischen Methode bestimmt, ist aber etwa 900 und müssen daher 3 Atome Platin im Molekül sein. Offenbar sind Platosemimercaptidsemichlorür und Platomercaptid polymere Verbindungen. Bis jetzt habe ich aber diese Sache nicht weiter verfolgt.

Wenn zum Ammoniumplatosemiamminchlorür 2 Mol. Mercaptan gesetzt werden, geht die Reaktion langsamer zu Ende. Das entstandene Platosemiamminmercaptid $Pt\begin{matrix}-a.SC_2H_5\\-SC_2H_5\end{matrix}$ verliert aber bei der Darstellung einen grossen Teil seines Ammoniakes unter Bildung von Platinmercaptid, und der Rest wird leicht durch Salzsäure weggenommen.

5. Platosemichlorürsemiäthylsulfinchorür, $Pt\begin{matrix}-SÄ_2.Cl\\.Cl.\end{matrix}$. Diese Verbindung wird, wie ich schon früher angegeben habe[1]),

[1]) A. a. O. S. 1499.

durch längeres Digeriren von Platodiäthylsulfidchlorür (α- wie β-Form) mit einer Lösung von Kaliumplatinchlorür bei etwa 30° erhalten. Die Verbindung ist gänzlich unlöslich in Wasser. Von Salzsäure wird sie bei 108° gelöst. Wahrscheinlich enthält die Lösung die mit der Säure von Cossa analoge Chlorosäure $HCl.Pt\begin{matrix}-SAe_2.Cl\\-Cl\end{matrix}$.

6. Platosemiäthylmercaptidsemiäthylsulfinchlorür, $Pt\begin{matrix}-S\ddot{A}_2.Cl\\-SC_2H_5\end{matrix}$. Diese Verbindung ist auch früher von mir[1]) ausführlich beschrieben. Sie wird erhalten, wenn Platosemiäthylsulfinchlorür oder Platodiäthylsulfidchlorür (α- und β-Form) in Chloroformlösung mit Mercaptan behandelt wird. In Chloroformlösung wird nämlich nur 1 Chloratom durch den Mercaptanrest ersetzt. Die Verbindung ist schwer in Alkohol, leicht in Chloroform und Schwefelkohlenstoff löslich, kristallisiert gut und hat eine gelbe Farbe. Schmelzp. 124°. Mit Salzsäure gekocht, wird keine Spur Mercaptan entwickelt. In alkoholischer Lösung substituiert Mercaptan auch das zweite Chloratom, es entsteht primär Platosemimercaptidsemiäthylsulfinmercaptid, $Pt\begin{matrix}-S\ddot{A}_2.SC_2H_5\\-SC_2H_5\end{matrix}$, welches aber allmählich den größten Theil des Äthylsulfides verliert und in Platinmercaptid übergeht.

7. Platosemimercaptidsemiamminchlorür, $Pt\begin{matrix}-a.Cl\\-SC_2H_5\end{matrix}$. Wird in die Chloroformlösung der Verbindung $Pt\begin{matrix}-S\ddot{A}_2Cl\\-SC_2H_5\end{matrix}$ Ammoniakgas eingeleitet, so entsteht die charakteristische Verbindung Platosemimercaptidsemidiamminchlorür, $a=Pt\begin{matrix}-a.Cl\\-SC_2H_5\end{matrix}$. Diese Verbindung verhält sich genau wie Platodiaminchlorür, $a_2Pt(aCl)_2$, nur daß sie einbasisch ist. Ebenso wie Platodiamminchlorür durch Säuren in Platoamminchlorür übergeht, erhält man auch aus Platosemimercaptidsemidiamminchlorür die Verbindung Platosemimercaptidsemiamminchlorür, nur daß hier das anhydrische Ammoniak viel schwächer gebunden ist.

[1]) A. a. O. S. 1499.

Wenn man zu einer wässerigen Lösung von Platosemimercaptidsemidiamminchlorür 1 Mol. Chlorwasserstoff zusetzt, so wird die Lösung allmählich neutral, und es findet sich nun in dieser Lösung Platosemimercaptidsemiamminchlorür. Die Verbindung kann aber in fester Form nicht dargestellt werden, da sie nicht von Alkoholäther gefällt wird und nicht ohne Zersetzung zur Trockne gebracht werden kann. Durch Jodkalium kann aber das ganz unlösliche Jodür, $Pt\begin{matrix}-aJ\\-SC_2H_5\end{matrix}$, erhalten werden. Wenn zur Lösung von Platosemimercaptidsemiamminchlorür Mercaptan gesetzt wird, so entsteht allmählich ein schleimiger, gelblicher Niederschlag, welcher wesentlich von derselben Zusammensetzung ist, wie das Reaktionsprodukt von $Pt\begin{matrix}-a.Cl\\.\ Cl\end{matrix}$ und 2 Mol. Mercaptan. Durch Kochen von Platosemimercaptidsemiamminchlorür mit Salzsäure wird keine Spur Mercaptan entwickelt.

8. Doppelsalz von Platosemiamminchlorürsemimercaptid und Platosemichlorürsemimercaptid, $Pt\begin{matrix}-a.Cl\\-SC_2H_5\end{matrix} + Pt\begin{matrix}.\ Cl\\-SC_2H_5\end{matrix}$. In konzentrierter Lösung verliert Platosemimercaptidsemiamminchlorür auch bei gewöhnlicher Temperatur etwas Ammoniak unter Bildung einer Doppelverbindung zwischen $Pt\begin{matrix}-aCl\\-SC_2H_5\end{matrix}$ und $Pt\begin{matrix}.\ Cl\\-SC_2H_5\end{matrix}$. Durch wiederholten Zusatz von Wasser und Verdunsten zur Trockne bei gewöhnlicher Temperatur kann schließlich die Verbindung $Pt\begin{matrix}-aCl\\-S_2H_5\end{matrix}$ vollständig in das erwähnte Doppelsalz übergeführt werden. Das Salz entsteht auch allmählich, wenn man zu einer Lösung des Salzes $a = Pt\begin{matrix}-a.Cl\\-SC_2H_5\end{matrix}$ Salzsäure im Überschuss zusetzt. Am bequemsten wird es aber erhalten, wenn man Platosemimercaptidsemidiamminchlorür auf 130° bis zum konstanten Gewicht erhitzt. Es bleibt dann ein schön gelbes, kristallinisches Pulver zurück, welches die gesuchte Verbindung ist. $Pt\begin{matrix}-a.Cl\\-SC_2H_5\end{matrix} . Pt\begin{matrix}.\ Cl\\-SC_2H_5\end{matrix}$:

	Berechnet:	Gefunden:
Pt	65,00	64,91 %
N	2,33	2,52 „
Cl	11,84	11,69 „
S	10,67	10,46 „
C	8,00	7,81 „
H	2,16	2,24 „.

Das Ammoniak der Verbindung kann nicht durch Erhitzen entfernt werden, ohne daß die Verbindung sich zersetzt. Wird das Salz aber mit Salzsäure auf 108° erhitzt, so erhält man das früher erwähnte polymere Platosemichlorürsemimercaptid, $\left(Pt^{Cl}_{SC_2H_5}\right)_n$. Ammoniak löst die Doppelverbindung leicht schon bei gewöhnlicher Temperatur, wobei Platosemimercaptidsemidiamminchlorür, $a = Pt^{-aCl}_{-SC_2H_5}$, regeneriert wird. Das Doppelsalz scheint dem grünen Salz von Magnus ganz analog zu sein.

9. Platosemiäthylmercaptidsemiamminjodür, $Pt^{-a.J}_{-SC_2H_5}$. Die Darstellung dieser Verbindung habe ich schon erwähnt. Sie ist ein schön gelbes, kristallinisches Pulver, völlig unlöslich in Wasser. Durch starkes Ammoniak geht sie schon bei gewöhnlicher Temperatur in Platosemimercaptidsemidiamminjodür, $a = Pt^{-aJ}_{-SC_2H_5}$, über. Entwickelt keine Spur Mercaptan mit Salzsäure.

	Berechnet für $Pta.JSC_2H_5$:	Gefunden:
Pt	48,75	48,70 %
N	3,50	3,61 „
J	31,75	31,42 „.

10. Platosemiäthylmercaptidsemijodür, $Pt^{.J}_{.SC_2H_5}$. Wird die vorige Verbindung auf etwa 175° erhitzt, so verliert sie alles Ammoniak und geht in diese Verbindung über. Sie ist ein schön rotes, kristallinisches Pulver, völlig unlöslich in Wasser. Entwickelt keine Spur Mercaptan mit Salzsäure. Von Ammoniak wird sie wieder in Platosemimercaptidsemidiamminjodür übergeführt. Während das entsprechende Chlorür

nur polymer auftritt, hat man hier unzweifelhaft das einfache Molekül.

	Berechnet für $Pt.JSC_2H_5$:	Gefunden:
Pt	50,91	50,48 %
S	8,35	8,42 „
J	33,16	32,82 „.

11. Platosemiäthylenchlorür, $Pt\begin{matrix}-C_2H_4Cl\\.\ Cl\end{matrix}$ und Platosemikohlenoxydchlorür, $Pt\begin{matrix}-COCl\\.\ Cl\end{matrix}$, haben ähnliche Eigenschaften wie Platosemiamminchlorür, und müssen daher auch einen ähnlichen Bau haben.

12. Einwirkung von Ammoniak auf Kaliumplatinchlorür. Mögliche Bildung von Platoanamminchlorür, $a = Pt\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}$. Wenn eine Lösung von Kaliumplatinchlorür mit 2 Mol. Ammoniak versetzt wird, so bleibt, wenn die Reaktion bei gewöhnlicher Temperatur zu Ende ist, unverändertes Salz in der Lösung, trotzdem daß in dem Produkt nicht unbeträchtliche Mengen von Platosemiamminverbindungen sich vorfinden. Die Erfahrung hat gezeigt, dass 8 % mehr, als die berechnete Menge Ammoniak nötig sind, um alles Kaliumplatinchlorür anzugreifen. Es hängt dies nicht nur davon ab, daß etwas Platodiamminchlorür gebildet wird, sondern hauptsächlich davon, daß dabei nicht nur die Chloride der Amminbasen, sondern auch und zwar in beträchtlicher Menge Amminchlorüre, in denen teilweise das Chlor durch Hydroxyl ersetzt ist, entstehen. Wird daher der mißfarbene Niederschlag in größerer Menge mit Salzsäure behandelt, so tritt eine fühlbare Wärmeentwicklung ein; die Masse wird gelb und das Hydroxyl wird durch Chlor ersetzt. In dem Niederschlag sind etwa 20 % vom Chlor durch Hydroxyl substituiert. Bei dieser Behandlung mit Salzsäure gehen beträchtliche Mengen von Platosemiamminchlorür als chlorwasserstoffsaure Verbindung in Lösung. Man erhält in dieser Weise etwa 70 % vom Platin als α-Platodiammoniakchlorür, 5 % als das grüne Salz von Magnus, 5 % als Platodiamminchlorür und 15 % als Platosemiamminchlorür, welches man in dieser Weise bequem als Nebenprodukt erhält.

Bei dieser Darstellung setzen sich an den Wänden des Becherglases kleine Kügelchen von weißgrauer Farbe und anscheinend amorpher Textur ab. In Wasser gelöst, geht die Substanz völlig in α-Platodiammoniakchlorür über. Ich würde diese Tatsache kaum erwähnt haben, wenn nicht die Verhältnisse bei den entsprechenden Methylsulfinverbindungen lehren, daß die Möglichkeit vorliegt, daß wir in der eben erwähnten Substanz die gesuchte γ-Form, $\overset{a=}{a=}PtCl_2$, haben.

13. γ-Platomethylsulfinchlorür, $\overset{Me_2S=}{Me_2S=}PtCl_2$ (Me = Methyl). Diese Verbindung ist schon längst von Enebuske[1]) dargestellt worden, obwohl er sie für eine Doppelverbindung ansah. Nach ihm ist das erste Produkt der Einwirkung von Methylsulfid auf Kaliumplatinchlorür ein hellrotes Chlorid, welches im Gegensatz zu dem α- und β-Platodimethylsulfidchlorür in Chloroform gänzlich unlöslich ist. Die Experimente dieses Verfassers zeigten nun, daß das rote Chlorür kein Analogon von Magnus' grünem Salz, auch nicht vom Doppelsalz Cleve's ist. Er glaubt daher, daß man es als eine Verbindung von den α- und β-Formen des Platodimethylsulfidchlorürs auffassen müsse, obwohl keine analoge Verbindung bekannt ist, und obwohl die beiden Formen sich nicht direkt mit einander vereinigen. Diese Annahme stützt er darauf, daß beim Übergang dieses Chlorürs in chloroformlösliche Verbindungen, welcher schon von 50° an stattfindet, die beiden α- und β-Formen in etwa denselben Mengen auftreten. Enebuske wußte aber damals nicht, wie die beiden Formen chemisch zu unterscheiden sind. Es ist hier so, wie ich bei den entsprechenden Äthylsulfinverbindungen gefunden habe[2]), daß die Lösung der α-Verbindung mit Silbernitrat nicht sogleich einen Niederschlag giebt, wohl aber das β-Chlorür. Durch dieses Reagens ist nun leicht zu konstatieren, daß bei diesem Übergang, wenn er bei so niedriger Temperatur wie möglich vor sich geht, keine Spur β-Chlorür, sondern nur α-Chlorür gebildet wird. Die Angaben von Enebuske über das

[1]) Dies. Journ. [2] **38**, 358.
[2]) A. a. O. S. 1493.

rote Chlorür habe ich sonst richtig gefunden. Um aber das rote Chlorür als fast alleiniges Reaktionsprodukt zu bekommen, muß die Lösung des Kaliumplatinchlorürs verdünnt sein und auf etwa 10° gehalten werden, sonst liegt die Möglichkeit vor, daß wegen der bei der Reaktion entwickelten Wärme keine Spur des roten Chlorürs gebildet wird. Da das rote Chlorür in Chloroform völlig unlöslich ist, so kann es leicht rein erhalten werden, auch wenn ein Gemisch vorliegt. Dieses Chlorür geht aber äußerst leicht in das α-Chlorür über. Es geschieht bei gewöhnlicher Temperatur im Verlauf von einigen Monaten, schnell aber schon bei etwa 45°. Wie gesagt, bildet sich dabei nur die α-Form, wenigstens wenn die Temperatur beim Übergang nicht höher als 50° ist. Schon Enebuske fand, daß dieses Chlorür unfähig war, sich mit Silbernitrat oder Silbersulfat umzusetzen.

14. Platosemimercaptidsemidiamminchlorür, $a = Pt\begin{matrix}-aCl\\-SC_2H_5\end{matrix}$. Die Darstellung und einige der Eigenschaften dieses Salzes sind schon erwähnt. Es ist dabei auch hervorgehoben, daß das Salz sich chemisch genau wie Platodiamminchlorür verhält. Wird die Lösung des Salzes z. B. mit Kaliumplatinchlorür versetzt, so kristallisiert sogleich eine dem grünen Salz von Magnus analoge Verbindung in gelblichen Kristallkörnern aus: $\left(a = Pt\begin{matrix}-aCl\\-SC_2H_5\end{matrix}\right)_2 . PtCl_2$. Ich habe schon früher diese Verbindung beschrieben.[1]) Eine andere Reaktion, welche den Bau der Verbindung sehr deutlich erkennen läßt, ist folgende. Wird sie in verdünntem Alkohol gelöst und längere Zeit im zugeschmolzenen Rohr auf 100° erhitzt, so zerfällt sie vollständig nach folgender Gleichung:

$$2\,a = Pt\begin{matrix}-aCl\\-SC_2H_5\end{matrix} = \begin{matrix}a =\\a =\end{matrix} Pt\begin{matrix}-aCl\\-aCl\end{matrix} + Pt(SC_2H_5)_2,$$

somit in Platodiamminchlorür und Platinmercaptid, von welchen sie gerade eine intermediäre Verbindung ist.

Die konzentrierte wässerige Lösung des Salzes reagiert völlig neutral und gibt mit Jodkalium ausschließlich das weiße

[1]) A. a. O. S. 1500.

entsprechende Jodür. Wird die Lösung aber verdünnt, so bekommt sie eine stark alkalische Reaktion und gibt dann mit Jodkalium das gelbe unlösliche Jodür, $Pt^{-a.J}_{-SC_2H_5}$. Das anhydrische Ammoniak wird somit durch Wasser zum großen Teil abgespalten. Alkohol verhindert aber diese Abspaltung.

In Platosemimercaptidsemidiamminchlorür kann durch Säuren keine Spur Mercaptan freigemacht werden.

15. Platosemimercaptidsemidiamminjodür, $a = Pt^{-a.J}_{-SC_2H_5}$. Um dieses Salz darzustellen, wird eine konzentrierte wäßrige Lösung des Chlorürs mit Alkohol und dann mit Jodkaliumlösung versetzt. Bald kristallisiert dieses Salz in schönen, weißen, besenförmig angeordneten Nadeln.

	Berechnet für $Pt(NH_3)_2JSC_2H_5$:	Gefunden:
Pt	46,76	46,82 %
N	6,72	6,67 „.

Schon bei gewöhnlicher Temperatur wird es allmählich gelb und geht, wie früher angegeben, in $Pt^{-a.J}_{-SC_2H_5}$ über.

16. Über die Einwirkung von Mercaptan auf α-Platodiammoniakchlorür, $a = Pt^{-aCl}_{.\ Cl}$. 30 Grm. α-Chlorür werden in 6 Lit. warmem Wasser gelöst. Wenn die Temperatur auf etwa 38° gesunken ist, wird 1 Mol. Mercaptan, Alkohol gelöst, zugesetzt und umgeschüttelt. Nach Verlauf von etwa 24 Stunden ist jede Spur vom Mercaptangeruch verschwunden, und es hat sich ein gelber, schleimiger Niederschlag gebildet (etwa 13 Grm.), welcher am besten abzentrifugiert wird. Dieser Niederschlag ist ein sekundäres Produkt, entstanden durch Einwirkung von Mercaptan auf in erster Hand gebildetes Platosemimercaptidsemidiamminchlorür. Das Filtrat wird nun in flachen Schalen im scharfen Zuge und bei so niedriger Temperatur wie möglich bis auf ein kleines Volumen konzentriert. Man versetzt mit Alkohol und filtriert. Durch Zusatz von Äther zum Filtrat kristallisiert das Salz $a = Pt^{-aCl}_{-SC_2H_5}$ in weißen Nadeln aus. Durch Überführung

in das charakteristische Jodür und dessen Analysen, wurde das Salz als Platosemimercaptidsemidiamminchlorür konstatiert. Der unlösliche Teil enthielt unverändertes α-Chlorür und das früher erwähnte gelbe Doppelsalz $Pt^{-a.Cl}_{.\ SC_2H_5} . Pt^{Cl}_{SC_2H_5}$, welches durch Behandlung mit Ammoniak in der Kälte in $a = Pt^{-aCl}_{.\ SC_2H_5}$ leicht übergeführt werden konnte. Es wurden im ganzen etwa 7 Grm. von diesem Salz erhalten. Demnach werden etwa 75 % vom α-Chlorür durch Mercaptan primär in $a = Pt^{-aCl}_{-\ SC_2H_5}$ übergeführt. Da in der ätherhaltigen Mutterlauge nicht unbedeutende Mengen vom Salz zurückbleiben, so lehrt der Versuch, daß Mercaptan auf das α-Chlorür primär nach der Formel: $a = Pt^{-a.Cl}_{.\ Cl} + C_2H_5SH = a = Pt^{-a.Cl}_{-\ SC_2H_5}$ einwirkt. Daß die Verbindung $a = Pt^{-a.Cl}_{.\ Cl}$ sich nicht wie ein wahres Diamminchlorür verhält, was dagegen der Fall ist mit $a = Pt^{-a.Cl}_{-\ SC_2H_5}$, beruht offenbar darauf, daß in letzterer Verbindung das negative Chlor durch einen viel weniger negativen Komplex SC_2H_5 ersetzt worden ist.

Ich bemerke schließlich, daß der leichte Übergang von α-Chlorür in Platosemiamminchlorür nur beim unsymmetrischen Bau des α-Chlorürs verständlich wird. Das β-Chlorür wird von Salzsäure nicht einmal bei 110° angegriffen, und wenn es gespalten wird, entsteht nur Ammoniumplatinchlorür, keine Spur aber von Semiamminchlorür. Schließlich mag erwähnt sein, daß das α-Chlorür in wässeriger Lösung sehr langsam bei 100°, schneller bei höherer Temperatur, direkt in β-Chlorür übergeführt werden kann.

17. Platoamminhydrat, $Pt^{-a.OH}_{-a.OH} + 2H_2O$. Man erhält es leicht aus dem Sulfat und Barythydrat. Es kristallisiert in ziemlich leicht löslichen Nadeln, deren Lösungen schwach, aber doch deutlich alkalisch reagieren. Es scheint bisher nicht analysiert worden zu sein.

	Berechnet für $Pt(aOH)_2 + 2H_2O$:	Gefunden:
Pt	65,21	64,56 %
H_2O	12,04	11,82 „ .

In analoger Weise kann das α-Hydrat dargestellt werden. Bei der Konzentration der Lösung, auch bei gewöhnlicher Temperatur, oxydiert es sich, so daß das α-Chlorür nicht wieder aus dem Produkt regeneriert werden kann.

18. Platoamminphenylmercaptid, $Pt\begin{matrix}-a\,.\,SC_6H_5\\-a\,.\,SC_6H_5\end{matrix}$.

Diese Verbindung entsteht sowohl durch Einwirkung von Phenylsulfhydrat auf Platoamminhydrat wie auf Platoamminchlorür. Auch Platodiamminhydrat wie Platodiamminchlorür geben dieselbe Verbindung. Wird die Lösung des Hydrates mit etwas Alkohol und darnach mit einer alkoholischen Lösung von Phenylsulfhydrat versetzt, so tritt eine schöne Kristallisation von gelblichen Nadeln, die zu großen, glänzenden Bündeln verbunden sind, ein. Die Verbindung ist in Wasser unlöslich, in Alkohol sehr wenig löslich und zeigt nach dem Trocknen eine prachtvolle goldgelbe Farbe. Beim Erhitzen auf 120° verliert die Verbindung alles Ammoniak, ohne im Äußern sich zu verändern und geht in Platinmercaptid über. Mit Salzsäure gekocht, wird Phenylmercaptan entwickelt und das β-Chlorür regeneriert. Zugleich geht die Reaktion auch in folgender Richtung:

$$Pt\begin{matrix}-a.SC_6H_5\\-a.SC_6H_5\end{matrix} + 2HCl = Pt(SC_6H_5)_2 + 2NH_4Cl.$$

Etwa die Hälfte der Verbindung reagiert auf letztere Art.

	Berechnet für $Pt(aSC_6H_5)$:	Gefunden:
Pt	43,64	43,71 %
N	6,26	6,41 „ .

Dieselbe Verbindung wird erhalten durch Einwirkung von Phenylsulfhydrat auf das Chlorür wie auch auf das Sulfat und das Nitrat.

19. Über Platoamminäthylmercaptid. Die Reaktion ist hier ganz ähnlich wie mit Phenylsulfhydrat, aber das entstandene Platoamminmercaptid ist in Wasser löslich und verliert dazu so leicht Ammoniak, daß es nicht in analysenreiner Form erhalten werden kann. Es ist dazu von kolloidaler

Natur. Die Lösung schäumt stark und gerinnt in konzentriertem Zustand wie Eiweiß. Durch Kochen mit Salzsäure wird Mercaptan entwickelt und das Chlorür regeneriert. Zum größten Teil wird aber hierbei Platinmercaptid gebildet.

Läßt man Mercaptangas durch eine heiße, gesättigte Lösung von β-Chlorür streichen, so nimmt die Lösung eine stark saure Reaktion an, und beim Erkalten kristallisiert das Chlorür nicht wieder aus. Die durch Titration bestimmte freigemachte Säure enthält 80 %—90 % der ganzen Chlormenge. Hier tritt also die Umkehrung der Reaktion deutlich hervor.

20. Platosemiamminmercaptidsemiamminchlorür, $Pt^{-a.Cl}_{-a.SC_2H_5}$. Diese Verbindung wird als gelbweißer, amorpher Niederschlag erhalten, wenn die mit Mercaptan in obengenannter Weise behandelte Lösung des Chlorürs nach dem Erkalten mit 10 prozent. Salzsäure in nicht zu geringer Menge versetzt wird. Wie später zu zeigen ist, kann sie auch aus Platosemiamminsemidiamminchlorür nach der Formel:

$$a = Pt^{-a.Cl}_{-a.Cl} + C_2H_5SH = Pt^{-a.SC_2H_5}_{-a.Cl} + NH_4Cl$$

erhalten werden. Auch $\ddot{A}_2S = Pt^{aCl}_{aSC_2H_5}$ ($\ddot{A}$ = Äthyl) verliert leicht Äthylsulfid und geht in diese Verbindung über.

	Berechnet für $Pta_2ClSC_2H_5$:	Gefunden:
Pt	59,91	59,91 %
N	8,60	8,82 „
Cl	10,91	10,48 „.

Wenn man nun sich erinnert, daß $Pt^{-a.Cl}_{-a.SC_2H_5}$ und $a = Pt^{-a.Cl}_{.\ SC_2H_5}$ isomer sind, daß das eine aus dem β-Chlorür, das andere aus dem α-Chlorür entsteht, so kann man nicht in Zweifel sein, welches von den Diammoniakchlorüren einen symmetrischen und welches einen unsymmetrischen Bau hat.

Wenn Mercaptan auf eine kalte wässerige Lösung des β-Sulfates einwirkt, so tritt sogleich ein weißer, amorpher Niederschlag hervor, welcher das Platosemiamminmercaptidsemiamminsulfat ist:

$$\begin{matrix} Pt\begin{matrix}-a.SC_2H_5\\-a.\end{matrix} \\ \\ Pt\begin{matrix}-a.\\-a.SC_2H_5\end{matrix}\end{matrix} \quad SO_4 \quad + H_2O.$$

	Berechnet:	Gefunden:
Pt	56,23	56,00 %
N	8,07	8,05 „
H	3,45	3,53 „
C	6,91	7,27 „
S	13,83	13,29 „.

Von Mercaptan im Überschuß wird diese Verbindung nicht verändert; aber sie entwickelt, mit Salzsäure gekocht, Mercaptan.

21. Über die Einwirkung von Mercaptan auf die beiden Formen des Platodiäthylsulfidchlorürs. Wenn Mercaptan auf diese Verbindungen in Chlorformlösung einwirkt, erstreckt sich die Substitution des Chlors durch den Mercaptanrest nur auf ein Chloratom. Es bildet sich in beiden Fällen die Verbindung $Pt\begin{matrix}\cdot SÄ_2 \cdot Cl\\ \cdot Cl\end{matrix}$, wie schon früher erwähnt worden ist. In alkoholischer Lösung werden aber beide Chloratome substituiert. Das entstandene Mercaptid verliert aber den größten Teil des Äthylsulfids. Das Produkt in trockenem Zustande ist demnach Platinmercaptid mit einem Gehalt von wenigen Prozenten Äthylsulfid, welches bei 100° vollständig weggeht. Das bei der Einwirkung von Phenylsulfhydrat auf die Chlorüre enstandene Mercaptid hält das Äthylsulfid etwas stärker zurück. Der Komplex Pt—$SÄ_2$.SR verliert somit Äthylsulfid viel leichter als Pt—a.SR Ammoniak verliert.

22. Über die Ionenverhältnisse bei den Platodiammoniak- (disulfid) verbindungen. Es ist zu erwarten, daß die γ-Verbindungen am wenigsten zur Ionisierung fähig sind, die β-Verbindungen dagegen am meisten. Das γ-Platodimethylsulfidchlorür, als absolut unlöslich, ist auch nicht ionisierbar und sowohl das Leitungsvermögen wie das Verhalten zum Silbernitrat[1]) zeigen, daß die β-Form in Lösung viel stärker als die α-Form ionisiert ist.

[1]) A. a. O. S. 1495.

Ich muß hier eine Tatsache näher erwähnen. Werner hat bei den α- und β-Platodiammoniakchlorüren und ich bei den entsprechenden Sulfidverbindungen gefunden, daß das Leitungsvermögen in Lösung allmählich steigt. Dies rührt von einer allmählich eintretenden Hydrolyse her, welche man sogar mit dem Lackmuspapier gut verfolgen kann. Werden die Chlorüre in Sulfate übergeführt, so wird die Hydrolyse sehr viel stärker. Bei dem α-Platodiammoniaksulfat läßt sich diese Hydrolyse näher verfolgen. Zu diesem Zwecke wird die Lösung des Sulfates durch Destillation im Vakuum konzentrirt und darauf durch Alkohol als dickes Öl niedergeschlagen. Es löst sich wieder leicht in Wasser und beim Titrieren mit Alkali wird fast 1 Mol. Alkali auf 1 Atom Platin verbraucht, ohne daß völlige Neutralität, wohl aber Trübung eintritt. Das Sulfat $R.SO_4$ ist mithin zu $R\overset{OH}{\underset{SO_3OH}{.}}$ hydrolysiert. Wird das Öl aber über Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet, so geht es in das ganz neutrale Sulfat über, von welchem 1 Tl. in 320 Tln. Wasser bei gewöhnlicher Temperatur löslich ist. Das neutrale Sulfat hat somit bei dieser Temperatur etwa dieselbe Löslichkeit wie das Chlorür, unterscheidet sich aber von diesem dadurch, daß es in siedendem Wasser fast ebenso unlöslich ist, wie in kaltem. Da nun das Chlorür in Lösung mit Silbernitrat immer das leicht lösliche hydrolysierte Sulfat gibt, aber keine Spur vom schwerlösichen neutralen Sulfat, so wäre dies ganz unerklärlich ohne die Annahme, daß die Hydrolyse des Chlorürs notwendig der Umsetzung mit Silbersulfat vorangehen muß, mithin, daß das α-Chlorür als solches kein Leiter ist.

Aus dem hydrolysierten Sulfat kann auch direkt hydrolysiertes Chlorür durch doppelten Austausch dargestellt werden. Die Lösung des Sulfates wird zu diesem Zweck bei 0° mit einer eiskalten Baryumchloridlösung in berechneter Menge gefällt. Bei 0° sind nach 3 Stunden 14%, nach 12 Stunden alles Chlorür dnrch Kristallisation in die neutrale Verbindung übergegangen. Erwärmt man die eiskalte hydrolysirte Chlorürlösung auf dem Wasserbade, so kristallisiert auf einmal alles aus.

Das β-Chlorür verhält sich nun genau so wie die α-Form. Auch hier kann in derselben Weise ein leichtlösliches, aber

unbeständiges Chlorür erhalten werden, welches schon durch die Wärme der Hand als neutrales Salz auskristallisiert. Daß auch das neutrale β-Chlorür ein Leiter ist, zeigt das Platoäthylsulfinchlorür, $Pt\begin{matrix}-SÄ.Cl\\-SÄ.Cl\end{matrix}$, welches auch in alkoholischer Lösung, wo kaum Hydrolyse stattfindet, doch den Strom verhältnismäßig gut leitet.

23. Über Darstellung und Eigenschaften des Platosemiamminsemidiamminchlorürs. Man kann dieses Chlorür in zweierlei Weise darstellen. Entweder wird Platodiamminchlorür mit genau 1 Mol. Chlorwasserstoff bei 108° erhitzt. Die Reaktion verläuft dann nach der Gleichung:

$$3\,Pta_4Cl_2 + 3\,HCl = \beta\text{-}Pta_2Cl_2 + Pta_3Cl_2 + Pta_4Cl_2.$$

Die erste Verbindung kristallisiert beim Erkalten der Lösung fast vollständig aus, und die letzte kann nachher aus der siedenden Lösung durch eine berechnete Menge Kaliumplatinchlorür als Magnus' grünes Salz ausgefällt werden. Das Platosemiamminsemidiamminchlorür kann auch durch Zusatz von Ammoniak zur kalten Lösung von α-Platodiammoniakchlorür, $a = Pt\begin{matrix}-a.Cl\\.\ Cl\end{matrix}$, dargestellt werden, aber diese Methode gibt schlechte Ausbeute und ist weniger bequem. Wird Platosemiamminsemidiamminchlorür mit Salzsäure erwärmt, so geht es vollständig in β-Platodiammoniakchlorür über. Es ist für die Auffassung des Baues dieser Verbindung wichtig, diese Tatsache zu beachten. Cossa sowie Jörgensen[1]) sagen freilich, daß dabei das α-Chlorür gebildet wird, aber ich habe mich genau überzeugt, daß die Sache sich nicht so verhält. Die Lösung des Platosemiamminsemidiamminchlorürs ist etwas hydrolysiert, denn sie reagiert deutlich sauer.

24. Über die Einwirkung von Mercaptan auf Platosemiamminsemidiamminchlorür. Läßt man Äthylsulfhydrat und dieses Chlorür zu gleichen Molekülzahlen in schwacher alkoholischer Lösung auf einander einwirken, so bildet sich allmählich eine weitere armorphe Fällung des schon früher erwähnten Platosemiamminmercaptidsemiammin-

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. 25, 357.

chlorürs. Die Lösung bleibt dabei völlig neutral. Die Reaktion erfolgt somit nach der Formel:

$$a = Pt\begin{matrix}-a.Cl\\-a.Cl\end{matrix} + C_2H_5SH = Pt\begin{matrix}-a.SC_2H_5\\-a.Cl\end{matrix} + NH_4Cl.$$

Läßt man Phenylsulfhydrat im Überschuß auf Platotriammoniakchlorür einwirken, so geht die Reaction wie folgt vor sich:

$$a = Pt\begin{matrix}-a.Cl\\-a.Cl\end{matrix} + 2C_6H_5SH = Pt\begin{matrix}-a.SC_6H_5\\-a.SC_6H_5\end{matrix} + NH_4Cl + HCl,$$

es bildet sich somit das schon erwähnte Platoamminphenylmercaptid.

Diese beiden Tatsachen zeigen, daß zwei Ammoniakmoleküle in dem Triammoniakchlorür dieselbe Stellung haben wie im Platoamminchlorür $Pt\begin{matrix}-a.Cl\\-a.Cl\end{matrix}$, mithin, daß also Platotriammoniakchlorür nach der Formel $a = Pt\begin{matrix}-a.Cl\\-a.Cl\end{matrix}$ gebaut ist.

26. Platosemiamminsemiäthylsulfinamminchlorür, $Ä_2S = Pt\begin{matrix}-a.Cl\\-a.Cl\end{matrix}$. Diese Verbindung wird aus dem später zu erwähnenden Salz $\begin{matrix}Ä_2S =\\a =\end{matrix} Pt\begin{matrix}-a.Cl\\-a.Cl\end{matrix}$ in folgender Weise dargestellt. Es wird in so wenig Wasser wie möglich gelöst, die Lösung mit Alkohol versetzt und darauf genau 1 Mol. HCl zugesetzt. Nach 1—2 Tagen im Eisschranke ist die Lösung neutral.

$$\begin{matrix}Ä_2S =\\a =\end{matrix} Pt\begin{matrix}-a.Cl\\-a.Cl\end{matrix} + HCl = Ä_2S{=}Pt\begin{matrix}-a.Cl\\-a.Cl\end{matrix} + NH_4Cl.$$

Das Äthylsulfid sitzt sehr lose. Man muß daher die Lösung bei gewöhnlicher Temperatur konzentrieren, darauf das Salz mit Alkohol und Äther fällen. Es kristallisiert dabei in schönen, farblosen Prismen.

	Berechnet für $Ä_2SPt(aCl)$:	Gefunden:
Pt	49,81	50,00 %
Cl	18,74	18,41 „ .

Erwärmt man die Lösung des Salzes, so bildet sich leicht Platoamminchlorür $Pt\begin{matrix}-a.Cl\\-a.Cl\end{matrix}$. Bei 100° verliert das Salz lang-

sam fast alles Äthylsulfid, auch unter Bildung von Platoamminchlorür. Mit Jodkalium tritt quantitativ Umsetzung ein nach der Formel:

$$Ä_2S : Pt\begin{matrix}-a.Cl\\-a.Cl\end{matrix} + 2KJ = Pt\begin{matrix}-a.J\\-a.J\end{matrix} + Ä_2S + 2HCl.$$

26. Doppelsalz zwischen Platosemiamminsemiäthylsulfinamminchlorür und Platinchlorür.

Um dieses darzustellen, wird Platosemiamminsemiäthylsulfinamminchlorür in so wenig Wasser wie möglich gelöst, Alkohol und darauf die berechnete Menge Kaliumplatinchlorür zugesetzt. Es bildet sich fast sogleich ein in grünen, kurzen Prismen kristallisierendes Salz, das mit wenig verdünntem Alkohol gewaschen und bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet wird. $\left(Ä_2S = Pt\begin{matrix}-a.Cl\\-a.Cl\end{matrix}\right)_2 . PtCl_2$:

	Berechnet:	Gefunden:
Pt	55,92	56,02 %
N	5,35	5,81 „
C	9,18	8,65 „
H	3,06	2,73 „.

Vom Wasser wird das Salz auch bei gewöhnlicher Temperatur allmählich zersetzt, hauptsächlich wie folgt:

$$\left(Ä_2S = Pt\begin{matrix}-a.Cl\\-a.Cl\end{matrix}\right)_2 . PtCl_2 = Ä_2S : Pt(a.Cl)_2 + Pt(a.Cl)_2 + Pt\begin{matrix}-SÄ_2.Cl\\.\ Cl\end{matrix}.$$

Die letzte Verbindung habe ich früher beschrieben.[1]) Wird das Doppelsalz trocken erhitzt, so verliert es bei 108° etwa die Hälfte des Äthylsulfids und geht hauptsächlich in $Pt(aCl)_2$ und $Pt\begin{matrix}-SÄ_2Cl\\.\ Cl\end{matrix}$ über.

27. Über die Einwirkung von Mercaptanen auf Platosemiamminsemiäthylsulfinamminchlorür.

Mit Äthylsulfhydrat zu gleichen Molekülen reagiert das Chlorür nach der Formel:

$$Ä_2S : Pt\begin{matrix}-a.Cl\\-a.Cl\end{matrix} + C_2H_5SH = Ä_2S : Pt\begin{matrix}-a.SC_2H_5\\-a.Cl\end{matrix} + HCl.$$

Platosemiamminmercaptidsemiäthylsulfinamminchlorür bildet sich unter oben angegebenen Bedingungen sehr langsam

[1]) A. a. O.

als weißer, gefällter Thonerde ähnlicher Niederschlag. Die Verbindung entwickelt beim Kochen mit Salzsäure Mercaptan. In trockenem Zustande verliert sie sehr leicht Äthylsulfid und geht in das früher erwähnte Platosemiamminmercaptidsemiamminchlorür $Pt\begin{matrix}-a.SC_2H_5\\-a.Cl\end{matrix}$ über. Ich bemerke, daß diese aus theoretischen Gründen interessante Verbindung am bequemsten in dieser Weise dargestellt wird. Von Phenylsulfhydrat im Überschuß wird Platosemiamminsemiäthylsulfinamminchlorür in Platoamminphenylmercaptid übergeführt.

28. Über die Einwirkung von Mercaptanen auf Platodiamminverbindungen.

Ebensowenig wie auf Salmiak wirkt Äthylsulfhydrat auf Platodiamminchlorür ein, auch nicht bei 100°. Ganz anders aber wird es, wenn man Platodiamminhydrat benutzt oder, was dasselbe ist, eine alkalische Lösung von Mercaptan auf das Chlorür einwirken läßt. Wegen der schon erwähnten Eigenschaften des entstehenden Platoamminmercaptids, $Pt\begin{matrix}-a.SC_2H_5\\-a.SC_2H_5\end{matrix}$, läßt die Reaktion sich jedoch nicht so sicher verfolgen, wie bei der Benutzung von Phenylsulfhydrat. Ich werde daher hier nur diese beschreiben. Läßt man Phenylsulfhydrat auf Platodiamminhydrat, oder Platodiamminchlorür mit etwas Ammoniak versetzt, einwirken, so kristallisiert allmählich Platoamminphenylmercaptid aus. Das unzweifelhaft in erster Hand entstandene Platodiamminphenylmercaptid, $a = Pt\begin{matrix}-a.SC_6H_5\\-a.SC_6H_5\end{matrix}$, ist somit nicht beständig.

29. Platopyridinphenylmercaptid, $Pt\begin{matrix}-p.SC_6H_5\\-p.SC_6H_5\end{matrix}$.

Ebenso wie zu Platodiamminverbindungen verhalten sich die Mercaptane zu anderen derivierten Diamminverbindungen. Aus Platodipyridinchlorür, etwas Ammoniak oder Pyridin und Phenylsulfhydrat erhält man Platopyridinphenylmercaptid:

$$p = Pt\begin{matrix}-p.OH\\-p.OH\end{matrix} + 2C_6H_5SH = Pt\begin{matrix}-p.SC_6H_5\\-p.SC_6H_5\end{matrix} + 2H_2O + 2p.$$

Das erhaltene Platopyridinphenylmercaptid ist im Aussehen und im chemischen Verhalten der entsprechenden Ammoniakverbindung völlig gleich. Es verliert das Pyridin vollständig bei 120° unter Hinterlassung von Platinphenylmercaptid:

	Ber. für $Pt2C_5H_5N(SC_6H_5)_2$:	Gefunden:
Pt	34,15	34,02 %
C_5H_5N	27,67	27,34 „ .

30. Über die Tautomerie von Platoamminpyridinchlorür, $\begin{matrix}a=\\a=\end{matrix}Pt\begin{matrix}-p.Cl\\-p.Cl\end{matrix}$, und Platopyridinamminchlorür $\begin{matrix}p=\\p=\end{matrix}Pt\begin{matrix}-a.Cl\\-a.Cl\end{matrix}$ Im theoretischen Teil habe ich gezeigt, daß die hierher gehörigen Tatsachen ihre beste Erklärung finden, wenn man annimmt, daß in Lösung, der Tautomerie zufolge, gleich viele Kationen $\begin{matrix}a=\\a=\end{matrix}Pt\begin{matrix}-p-\\-p-\end{matrix}$ und $\begin{matrix}p=\\p=\end{matrix}Pt\begin{matrix}a-\\a-\end{matrix}$ sich vorfinden, aber in fester Form die Verbindung den Bau $\begin{matrix}a=\\a=\end{matrix}Pt\begin{matrix}p.Cl\\p.Cl\end{matrix}$ hat. Mit dieser Annahme stimmt die Beobachtung Jörgensen's überein, daß durch Behandeln mit Salzsäure etwa gleich viele Moleküle $Pt\begin{matrix}a.Cl\\a.Cl\end{matrix}$ und $Pt\begin{matrix}p.Cl\\p.Cl\end{matrix}$ erhalten werden. Hiermit stimmt auch überein, daß durch Phenylsulfhydrat Platoamminmercaptid und Platopyridinmercaptid zu gleichen Molekülzahlen erhalten werden. Die Mercaptide verloren beim Erhitzen 18,75% Ammoniak + Pyridin; berechnet 18,86%. Weiter ist hier die Beobachtung Jörgensen's, daß es nur ein Platopyridintriammoniakchlorür gibt, zu erwähnen. Daß aber auch solche Verbindungen in fester Form eine bevorzugte Lage haben, ist durch folgende Versuche wenigstens wahrscheinlich gemacht. Erhitzt man Platoamminpyridinchlorür, so fängt es bei etwa 175° an, sich zu zersetzen. Man hält die Temperatur zweckmässig bei etwa 190°, nicht höher als 200°. Diese Temperatur wird innegehalten bis zum konstanten Gewicht. Der Verlust war dabei 13,62% und 75% wurde in $Pt\begin{matrix}-p.Cl\\-p.Cl\end{matrix}$ und 25% in $Pt\begin{matrix}-aCl\\-aCl\end{matrix}$ übergeführt. Das Plato-

amminpyridinjodür, welches man leicht aus dem Chlorür und Jodkalium erhält, zersetzt sich vollständig schon bei 175°. 71% waren in $Pt\begin{matrix}-p.J\\-p.J\end{matrix}$ und 29% in $Pt\begin{matrix}-a.J\\-a.J\end{matrix}$ übergegangen. In derselben Weise fand Jörgensen, daß Platotriammoniakpyridinchlorür beim Erhitzen mit Salzsäure etwa gleiche Moleküle $Pt\begin{matrix}-a.Cl\\-a.Cl\end{matrix}$ und $Pt\begin{matrix}-a.Cl\\-p.Cl\end{matrix}$ gab. Bei Zersetzung des Salzes durch Hitze allein geschah die Hauptzersetzung des Salzes nach der Formel:

$$3Pta_2pCl_2.H_2O = 2Ptpa\,Cl_2 + Pta_2Cl_2 + 5a + p + 3H_2O.$$

Aus diesen Tatsachen habe ich geschlossen, daß in fester Form die Salze folgenden Bau haben: $\begin{matrix}a=\\a=\end{matrix}Pt\begin{matrix}p.Cl\\p.Cl\end{matrix}$ und $\begin{matrix}a=\\a=\end{matrix}Pt\begin{matrix}a.Cl\\p.Cl\end{matrix}$.

Anders liegen nun die Sachen, wenn die additiven Moleküle verschiedene Elemente, wie z. B. Stickstoff und Schwefel oder Stickstoff und Phosphor enthalten. Solche Verbindungen sind auch in Lösung nicht tautomer.

31. Platoamminmethylsulfinchlorür,

$\begin{matrix}a=\\a=\end{matrix}Pt\begin{matrix}-SMe_2Cl\\-SMe_2Cl\end{matrix}$ (Me = Methyl). α- oder β-Platodimethylsulfinchlorür wird in Alkohol oder Chloroform gelöst, und die berechnete Menge alkoholisches Ammoniak zugesetzt. Es fällt fast sogleich ein weißer, kristallinischer Niederschlag aus. Aus der konzentrierten wäßrigen Lösung wird es durch Zusatz von Alkohol und Äther in schönen weißen Prismen erhalten.

	Berechnet für $Pta_2(Me_2S)_2Cl_2$:	Gefunden:
Pt	45,99	45,83 %
N	6,60	6,91 „ .

Daß die Konstitution des Salzes die oben erwähnte ist, und somit das Chlor ausschließlich am Schwefel sitzt, zeigen folgende Versuche. Wird zur wäßrigen Lösung des Salzes Jodkalium gesetzt, so tritt Umsetzung ein nach folgender Formel:

$$\begin{matrix} a = \\ a = \end{matrix} Pt \begin{matrix} -SMe_2Cl \\ -SMe_2Cl \end{matrix} + 2KJ = Pt \begin{matrix} -SMe_2.J \\ -SMe_2.J \end{matrix} + 2a.$$

Die Lösung wird somit stark ammoniakalisch und durch Titration kann man sich überzeugen, daß alles oder fast alles Ammoniak in Freiheit gesetzt ist. Das erhaltene Platomethylsulfinjodür ist in Chloroform leicht löslich und gab bei der Analyse 35,21% Pt; ber. 34,02%. Völlig rein war es somit nicht, aber bei Umsetzungen dieser Art sind die Produkte niemals chemisch rein. Kleine Nebenreaktionen finden daher immer statt.

Genau in derselben Weise reagiert Phenylsulfhydrat auf eine alkoholische Lösung des Salzes:

1. $$\begin{matrix} a = \\ a = \end{matrix} Pt \begin{matrix} -SMe_2.Cl \\ -SMe_2.Cl \end{matrix} + 2C_6H_5SH = Pt \begin{matrix} -SMe_2.SC_6H_5 \\ -SMe_2.SC_6H_5 \end{matrix} + 2a.$$

2. $$Pt \begin{matrix} -SMe_2.SC_6H_5 \\ -SMe_2.SC_6H_5 \end{matrix} = Pt(SC_6H_5)_2 + 2Me_2S.$$

Der entstandene Niederschlag enthielt kein Ammoniak und bestand in der Hauptsache aus Platinphenylmercaptid. Die Platosulfinmercaptide sind nämlich, wie schon erörtert, nicht beständig, sondern verlieren schon bei gewöhnlicher Temperatur den größten Teil des Sulfides.

32. Platosemidiamminsemimethylsulfinamminchlorür, $\begin{matrix} a \\ Me_2S \end{matrix} = Pt \begin{matrix} -a.Cl \\ -a.Cl \end{matrix} + H_2O$. Das Platoamminmethylsulfinchlorür ist in Lösung leicht zersetzbar. Es gibt mit Kaliumplatinchlorür sogleich einen lichtgrünen Niederschlag; wird aber die schwach alkoholische Lösung des Salzes etwa 2 Tage lang auf 40° erhitzt, bis mit Kaliumplatinchlorür kein Niederschlag entsteht, so kann durch Konzentration bei gewöhnlicher Temperatur und nachherigen Zusatz von Alkohol und Äther ein in farblosen Prismen kristallisierendes Salz erhalten werden, welches oben stehende Zusammensetzung hat:

	Ber. für $PtMe_2Sa_2Cl_2 + H_2O$:	Gefunden:
Pt	49,12	49,11 %
N	10,58	10,62 „ .

Da dieses Salz sich völlig gleich dem folgenden verhält, so kann ich hier die Experimente übergehen.

33. Platosemidiamminsemiäthylsulfinamminchlorür, $\begin{matrix} a = \\ Ä_2S = \end{matrix} Pt \begin{matrix} -a.Cl \\ -a.Cl \end{matrix} + H_2O$. Dieses Salz, welches man durch Einwirkung von trockenem Ammoniakgas sowohl auf α- wie β-Platodiäthylsulfinchlorür in Chloroformlösung erhält, habe ich schon früher beschrieben.[1]) Damals glaubte ich annehmen zu müssen, daß zwei isomere Verbindungen vorlagen, je nachdem man von dem α- oder β-Sulfinchlorür ausging. Die beobachteten verschiedenen Reaktionen beruhen aber darauf, daß das Salz in verdünnten Lösungen nach der Formel

$$\begin{matrix} a = \\ Ä_2S = \end{matrix} Pt \begin{matrix} -a.Cl \\ -a.Cl \end{matrix} + H_2O = Ä_2S : Pt \begin{matrix} -a.Cl \\ -a.Cl \end{matrix} + a$$

zersetzt wird. Demnach wird die konzentrierte Lösung, welche völlig neutral ist, beim Verdünnen alkalisch, und wenn man zum Salz genau 1 Mol. HCl setzt, erhält man das schon erwähnte Salz $Ä_2S = Pt(aCl)_2$. Man muß daher immer in konzentrierter Lösung arbeiten und noch dazu Alkohol zusetzen. Alkohol verhindert nämlich das Austreten von dem einen Molekül Ammoniak.

Wie ich schon damals erwähnt habe, wird das Salz beim Erhitzen in trockener Form hauptsächlich in Platoamminchlorür, Äthylsulfid und Ammoniak zersetzt. Secundär entsteht aber auch etwas Platotriammoniak- und Platotetrammoniakchlorür. Ich zeigte auch, daß das Salz mit Jodkalium nach folgender Formel reagiert:

$$\begin{matrix} a = \\ ÄS = \end{matrix} Pt \begin{matrix} -a.Cl \\ -a.Cl \end{matrix} + H_2O + 2KJ = Pt \begin{matrix} -a.J \\ -a.J \end{matrix} + a + Ä_2S + H_2O.$$

Genau in Übereinstimmung hiermit reagiert Phenylsulfhydrat auf das Salz:

$$\begin{matrix} a = \\ Ä_2S = \end{matrix} Pt \begin{matrix} -a.Cl \\ -a.Cl \end{matrix} + H_2O + 2C_6H_5SH = Pt \begin{matrix} -a.SC_6H_5 \\ -a.SC_6H_5 \end{matrix} + Ä_2S + NH_4Cl + HCl + H_2O.$$

Durch die erwähnten Reaktionen ist der Bau des Salzes festgestellt.

---

[1]) A. a. O.

34. Doppelsalz vom Platosemidiamminsemiäthylsulfinaminchlorür, $\overset{a}{\ddot{A}_2S} = Pt\overset{-a.Cl}{_{-a.Cl}}.PtCl_2$. Um dieses darzustellen, werden 20 Grm. Platosemidiamminsemiäthylsulfinamminchlorür in 25 Ccm. Wasser gelöst und mit 150 Ccm. Alkohol versetzt. Wird nun eine konzentrierte Lösung von der berechneten Menge Kaliumplatinchlorür unter Umschütteln zugesetzt, so kristallisiert dann bald ein rosagefärbtes Salz in rhombischen Blättern aus. Man saugt es schnell ab, wäscht mit verdünntem Alkohol und trocknet im Luftstrom bei gewöhnlicher Temperatur.

	Ber. für $Pt\ddot{A}_2Sa_2Cl_2.PtCl_2$:	Gefunden:
Pt	56,44	56,26 %
N	6,08	6,41 „
C	6,94	7,31 „.

Dieses Doppelsalz zersetzt sich allmählich von selbst und wird dabei grau; schon bei 30° fängt es an, Äthylsulfid zu verlieren.

Stockholm, Technische Hochschule, Juli 1902.

Über gemischte Platophosphinamminverbindungen;

von

Peter Klason und **J. Wanselin.**

Bei der Einwirkung von Triäthylphosphin (2 Mol.) auf Kaliumplatinchlorür (1 Mol.) bilden sich, wie Cahours und Gal längst gezeigt haben, zwei isomere Verbindungen: die eine ist gelb, in Äther löslich, die andere weiß, in Äther unlöslich. Die gelbe Verbindung ist wenig stabil und geht schon bei gelinder Wärme in die weiße über. Daß der symmetrische Bau der weißen Verbindung zukommt, geht daraus hervor, daß es diese ist, welche aus dem Platotetratriäthylphoschinchlorür entsteht und daß sie mit Phenylsulfhydrat Platotriäthylphosphinphenylmercaptid, $Pt\begin{matrix}-P\ddot{A}_3.SC_6H_5\\-P\ddot{A}_3.SC_6H_6\end{matrix}$, gibt. Ich werde daher die gelbe Verbindung α-Platotriäthylphosphinchlorür, $\ddot{A}_3P = Pt\begin{matrix}-P\ddot{A}_3.Cl\\-Cl\end{matrix}$, die weiße aber β-Platotriäthylphosphinchlorür, $Pt\begin{matrix}-P\ddot{A}_3.Cl\\-P\ddot{A}_3.Cl\end{matrix}$, nennen. Nur diese letzte ist so beständig, daß sie mit unveränderter Atomlagerung in andere Verbindungen übergeht, wenigstens geht die α-Form bei der Aufnahme von Ammoniak in die β-Form über.

Es ist nun zu erwarten, dass β-Platotriäthylphosphinchlorür 2 Mol. Ammoniak und ebenso Platoamminchlorür 2 Mol. Triäthylphosphin aufzunehmen vermag. Entweder sind nun die so entstandenen Verbindungen tautomere, wie die entsprechenden Platoamminpyridinverbindungen, oder es existieren beide, so dass Platoammintriäthylphosphinchlorür $\begin{matrix}a=\\a=\end{matrix}Pt\begin{matrix}-P\ddot{A}_3.Cl\\-P\ddot{A}_3.Cl\end{matrix}$, völlig von Platotriäthylphosphinamminchlorür, $\begin{matrix}\ddot{A}_3P=\\\ddot{A}_3P=\end{matrix}Pt\begin{matrix}-a.Cl\\-a.Cl\end{matrix}$, verschieden ist. Das Experiment hat nun gezeigt, daß wir hier zwei von einander wohl getrennte Verbindungen vor uns haben, aber daß die letzte Verbindung allmählich in die erste übergeht.

Dies Sachverhältnis ist theoretisch wichtig, denn es ist völlig unvereinbar sowohl mit Werner's wie mit Jörgensen's Annahmen.

1. Platoammintriäthylphosphinchlorür,

$a = Pt\begin{matrix}-PÄ_3.Cl\\-PÄ_3.Cl\end{matrix}$ $a =$ β-Platotriäthylphosphinchlorür geht relativ leicht in Lösung, wenn es mit wäßrigem Ammoniak geschüttelt wird. Die entstandene Verbindung kann aber nicht in fester Form erhalten werden. Das Ammoniak ist nämlich so schwach gebunden, daß, wenn die Lösung auch bei gewöhnlicher Temperatur verdunstet wird, das β-Platotriäthylphosphinchlorür wieder erhalten wird. Es geht in derselben Weise, wenn trockenes Ammoniakgas in eine Chloroformlösung des β-Phosphinchlorürs eingeleitet wird und man nachher das Chloroform an der Luft verdunsten läßt. Man erhält helle, farblose Kristallprismen, welche sich bei näherer Untersuchung als eine Chloroformverbindung des β-Platotriäthylphosphinchlorürs, $Pt\begin{matrix}-PÄ_3.Cl\\-PÄ_3.Cl\end{matrix}.CHCl_3$, erwiesen ($CHCl_3$: ber. 19,52%, gef. 19,45%; der Rückstand war reines β-Platotriäthylphosphinchlorür). Zum Ziele gelangt man aber, wenn die mit trockenem Ammoniakgas im Überschuß behandelte und ein paar Tage lang gestandene Chloroformlösung des β-Platotriäthylphosphinchlorürs mit Äther gefällt wird. Der Niederschlag, abgesaugt und mit Äther gewaschen, ist frisch dargestellt leicht löslich in Wasser, wird aber sehr bald unter Verlust von Ammoniak unlöslich. Zur Analyse wurde daher die Verbindung auf ein tariertes Uhrglas gebracht und, sobald der Äther verdunstet war, das weggehende Ammoniak durch Gewichtsverlust bestimmt.

	Berechnet für $Pt(NH_3)_2(PÄ_3)_2Cl_2$:	Gefunden:
N	5,22	3,99 % (durch Gewichtsverlust)
		0,52 „ (im Rückstand)
		4,51 %.

Der zu niedrig gefundene Stickstoffgehalt beruht darauf, daß Ammoniak anfängt wegzugehen, schon ehe der Äther völlig verdunstet ist.

Die Lösung des Platoammintriäthylphosphinchlorürs gibt mit Kaliumplatinchlorür keinen Niederschlag.

Wird die ammoniakalische Lösung des Platoammintriäthylphosphinchlorürs mit Phenylsulfhydrat in Alkohol gelöst behandelt, so entstehen allmählich kleine blaßgelbe, nadelförmige Kristallaggregate von Platotriäthylphosphinphenylmercaptid.

$$\begin{matrix} a = \\ a = \end{matrix} Pt \begin{matrix} -P\ddot{A}_3 . Cl \\ -PA_3 . Cl \end{matrix} + 2C_6H_5SH = Pt \begin{matrix} -P\ddot{A}_3 . SC_6H_5 \\ -P\ddot{A}_3 . SC_6H_5 \end{matrix} + 2NH_4Cl.$$

	Berechnet für $Pt(P\ddot{A}_3SC_6H_5)_2$:	Gefunden:
Pt	30,04	30,84 %.

2. Platotriäthylphosphinamminchlorür,

$$\begin{matrix} \ddot{A}_3P = \\ \ddot{A}_3P = \end{matrix} Pt \begin{matrix} -a.Cl \\ -a.Cl \end{matrix}.$$

Läßt man umgekehrt Triäthylphosphin (2 Mol.) auf Platoamminchlorür (1 Mol.) bei gewöhnlicher Temperatur und bei Anwesenheit von Wasser einwirken, so geht das Amminchlorür allmählich in Lösung, welche nun obenstehende Verbindung enthält. Sie kann auch nicht in fester Form erhalten werden, denn sie geht allmählich in die isomere über und verliert dann Ammoniak. Man kann sie jedoch durch Schütteln von Platoamminchlorür, Triäthylphosphin und Chloroform erhalten, und zwar als weißen Niederschlag, welcher durch Schlämmen von Platoamminchlorür getrennt werden kann.

Daß diese Verbindung verschieden ist vom Platoammintriäthylphosphinchlorür geht zur Evidenz daraus hervor, daß sie mit Kaliumplatinchlorür eine dem grünen Salz von Magnus entsprechende Doppelverbindung bildet, welche als ein hellroter Niederschlag von kleinen Kristallschuppen entsteht, wenn Lösungen von Platotriäthylphosphinamminchlorür und Kaliumplatinchlorür vermischt werden.

	Berechnet für $(\ddot{A}_3P)_2Pt(a.Cl)_2.PtCl_2$:		
Pt	48,63 %		
Cl	17,70 „		
N	3,48 „		
	Gefunden:		
	aus in Wasserlösung dargestelltes Salz:	aus Salz in fester Form:	
Pt	48,37	48,59 %	
Cl	17,40	17,74 „	
N	3,85	—	

Wenn Phenylsulfhydrat auf das Salz einwirkt, so sollte man erwarten, dass unter Freiwerden von Triäthylphosphin Platoamminphenylmercaptid, $Pt\begin{matrix}-a.SC_6H_5\\-a.SC_6H_5\end{matrix}$, entstehen wird. Man bekommt aber auch hier Platotriäthylphosphinphenylmercaptid. Dieses beruht entweder darauf, daß der Übergang des durch Umlagerung entstandenen Platoammintriäthylphosphinchlorürs in Platotriäthylphosphinphenylmercaptid diese Umlagerung beschleunigt oder darauf, daß das in erster Linie entstandene Platotriäthylphosphinamminphenylmercaptid, $\begin{matrix}\ddot{A}_3P=\\\ddot{A}_3P=\end{matrix}Pt\begin{matrix}-a.SC_6H_5\\-a.SC_6H_5\end{matrix}$, nicht das von Platin stark gebundene Triäthylphosphin verliert, sondern in das isomere Platoammintriäthylphosphinphenylmercaptid, $\begin{matrix}a=\\a=\end{matrix}Pt\begin{matrix}-P\ddot{A}_3.SC_6H_5\\-P\ddot{A}_3.SC_6H_5\end{matrix}$, übergeht, welches sogleich das Ammoniak verliert.

Die anormalen Salze des Pyridons und Lutidons;

von

P. Petrenko-Kritschenko und Th. Stamogen.

Wie schon von einem von uns in einer vorläufigen Mitteilung auseinander gesetzt wurde[1]), entsteht durch Einwirkung des Phenylhydrazins auf Lutidon das entsprechende Phenylhydrazon. Das ist die normale Reaktion dieses Ketons der Pyridinreihe.

Etwas ganz anderes findet statt bei der Einwirkung von salzsaurem Hydroxylamin auf Lutidon; dieses entzieht dabei die Salzsäure und es entsteht ein normales Salz der Zusammensetzung $(C_7H_9NO)_2HCl$. Wir haben hier ein seltenes Beispiel von Salzen des anormalen Typus. Unter den zahlreichen normalen Salzen kommen als seltene Ausnahme Salze der anormalen Zusammensetzung desselben Typus vor, wie die von uns erhaltenen. Zu denselben können gezählt werden die subhaloiden Salze des Silbers, Kaliums und Natriums, einige Salze der Stickstoffbasen und der neulich entdeckten Pyronbasen.[2]) Diese Verbindungen sind schlecht untersucht, und es schien uns, daß die Untersuchung der vergleichsweise beständigen und leicht zu erhaltenden Lutidonsalze theoretisches Interesse beanspruchte.

Das anormale salzsaure Lutidonsalz wurde auf folgende Art erhalten: Gleiche Mengen Lutidon und salzsaures Hydroxylamin wurden in wenig Wasser gelöst; nach Erwärmen auf dem Wasserbade entstehen aus konzentrierter Lösung Kristalle vom Schmelzp. 249°.

0,1068 g gaben 9,8 ccm N bei 753 mm und 20°.
0,11 g gaben 0,0574 g AgCl.

---

[1]) Petrenko-Kritschenko u. Mosseschwili, dies. Journ. [2] 64, 496.

[2]) Bull. soc. chim. 38, 124; Monatsh. f. Chem. 6, 775; Ann. Chem. 239, 240; Ber. 17, 196; Chem. Soc. Journ. 77, 965 u. 1114.

	Berechnet für $(C_7H_9NO)_2HCl$:	Gefunden:
N	9,9	10,3 %
Cl	12,5	12,8 „.

Das beschriebene anormale Salz kann auch durch Einwirkung des NH_4Cl auf Lutidon erhalten werden. Man löst in wenig Wasser 1 Mol. des Lutidons und $^1/_2$ Mol. NH_4Cl und erwärmt während 2 Stunden auf dem Wasserbade, wobei NH_3 und das anormale Salz entstehen. Nach Abdampfen haben wir aus dem trocknen Rückstand mit Alkohol Kristalle des anormalen Salzes vom Schmelzp. 249° ausgezogen. Endlich wurde das anormale Lutidonsalz durch Abdampfen einer Lösung von 1 Mol. Lutidon und 1 Mol. des normalen salzsauren Salzes bis zur Kristallisation erhalten.

0,1244 g gaben 0,0618 g AgCl.

	Berechnet für $(C_7H_9NO)_2HCl$:	Gefunden:
Cl	12,5	12,3 %.

Folglich entstand in allen diesen Fällen ein und dasselbe anormale Salz. Es ist ziemlich beständig und läßt sich ohne Veränderung aus heißem Wasser und Alkohol kristallisieren; durch Einwirkung von Soda geht es langsam in Lutidon und durch Salzsäure in normales Chlorid über.

Die Bestimmung des Molekulargewichts nach der Gefrierpunktsmethode in Wasserlösung ergab folgendes:

Berechnet für $(C_7H_9NO)_2HCl$:	Gefunden:
282	119.

Der Versuch, das Chloroplatinat dieses Salzes zu erhalten, ist nicht gelungen, da dabei ein Zerfall in Lutidon und in das Chloroplatinat des normalen Chlorids eintritt, wie aus seinem Schmelzpunkte und aus der Platinbestimmung sich ergab.

0,104 g gaben 0,0306 g Pt.

	Ber. für $(C_7H_9NO.HCl)_2PtCl_4$:	Gefunden:
Pt	29,7	29,4 %.

Außer dem beschriebenen Lutidonsalze sind von uns die anormalen Brom- und Jodwasserstoffsalze erhalten worden. Die letzteren entstanden durch Abdampfen einer Lösung des Gemisches von 1 Mol. Lutidon und 1 Mol. des entsprechenden normalen Halogenwasserstoffsalzes des Lutidons. Das anor-

male Bromwasserstoffsalz schmilzt bei 251°, das anormale Jodwasserstoffsalz bei 235°.

0,1629 g gaben 0,094 g AgBr.

	Berechnet für $(C_7H_9NO)_2HBr$:	Gefunden:
Br	24,4	24,5 %.

0,1456 g gaben 0,0899 g AgJ.

	Berechnet für $(C_7H_9NO)_2HJ$:	Gefunden:
J	33,9	33,4 %.

Aus dem anormalen Jodid ist leicht das Polyjodid durch Abdampfen des Gemisches des anormalen Jodids und von Jod in Alkohollösung bis zur Kristallisation zu bereiten; dabei entstehen dunkelbraune Kristalle, in Wasser unlöslich, vom Schmelzp. 165°. Die Bestimmung des freien Jods durch $Na_2S_2O_3$ gab folgendes Resultat:

	Berechnet für $(C_7H_9NO)_2HJ.J_2$:	Gefunden:
J	40	37,8 %.

Wahrscheinlich werden die von uns beschriebenen Methoden der Gewinnung der anormalen Lutidonsalze ihre Anwendung auch auf andere schwache Basen finden. Wir hatten die Gelegenheit, sie beim Pyridon anzuwenden, und unser Versuch ist gelungen. Ebenso wie bei Lutidon durch Abdampfen der Lösung eines Gemisches von 1 Mol. normalen Pyridonsalzes und 1 Mol. Pyridon bis zur Kristallisation erhielten wir die anormalen Chlor-, Brom- und Jodwasserstoffsalze des Pyridons. Alle diese Salze lösen sich leicht in Wasser und Alkohol und kristallisieren mit 1 Mol. Wasser. Das Chlorid schmilzt unbestimmt bei 100°, das Bromid bei 112°, das Jodid bei 140°.

0,099 g des Salzes gaben 0,0569 g AgCl.
0,1795 g verloren 0,0132 g H_2O.

	Ber. für $(C_5H_5NO)_2HCl + H_2O$:	Gefunden:
H_2O	7,3	7,3 %
Cl	14,5	14,2 „.

0,158 g Bromid gaben 0,101 g AgBr.
0,115 g verloren 0,0078 g H_2O.

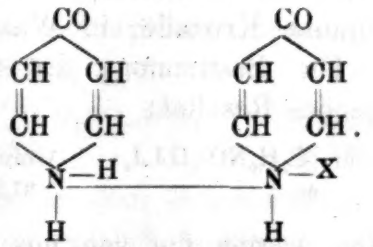
	Ber. für $(C_5H_5NO)_2HBr + H_2O$:	Gefunden:
H_2O	6,2	6,7 %
Br	27,6	27,2 „.

0,114 g des anormalen Jodids verloren 0,0062 g H_2O.
0,1078 g gaben 0,0748 g AgJ.

	Ber. für $(C_5H_5NO)_2HJ + H_2O$:	Gefunden:
H_2O	5,3	5,4 %
J	37,7	37,5 „.

Es scheint uns, daß die Eigenschaften der von uns und von anderen gefundenen anormalen Salze der organischen Basen auf das einfachste durch die Diammoniumformel dieser Verbindungen erklärt werden können.

Den anormalen Pyridonsalzen z. B. kann die folgende Formel zugeschrieben werden:



In dieser Formel hat die eine Ammoniumgruppe den Charakter eines Säurerestes, die andere den eines Alkalirestes; der schwach ausgesprochene entgegengesetzte Charakter dieser Gruppen erklärt die Unbeständigkeit dieser Verbindungen und ihren Übergang in normale Salze. In unserem Laboratorium sind Versuche unternommen worden, um diese Hypothese zu prüfen.

Odessa, Universität, November 1902.

Studien über die Zersetzung des Äthylalkohols durch Kohlenstoff, Aluminium und Magnesium bei höheren Temperaturen;

von

Richard Ehrenfeld.

(Mitteilung aus dem Laboratorium des Prof. Dr. J. Habermann, K. K. Deutsche Technische Hochschule zu Brünn.)

Das Studium der Zersetzungsvorgänge, welchen die Alkohole, speziell der Äthylalkohol, der Weingeist, bei höheren Temperaturen unterworfen sind, reicht bis in die Anfänge der organischen Praxis zurück. Die älteren Bearbeitungen dieses Themas lassen es zumeist an einem einheitlichen Bilde des betreffenden Spaltungsvorganges ermangeln; sie richten ihr Augenmerk weniger dem Auffinden einer Gleichung zu, welche über den restlosen Zerfall des Alkoholmoleküles Aufschluß zu geben in der Lage wäre, als vielmehr dem Nachweise sämtlicher Produkte gasförmiger, flüssiger und fester Natur, welche der Weingeist bei höherer Temperatur und unter der Einwirkung verschiedentlicher Kontaktsubstanzen liefert.[1]) Selbst Angaben über die quantitative Bestimmung dieser mannigfaltigen Zersetzungsprodukte des Äthylalkoholes liegen vor. So bestimmt Reichenbach[2]) die Menge der Kohle und des braunen, teils flüssigen, teils in feinen Blättchen kristallisierenden Oeles (Naphtalin), welche beide beim Durchleiten von Weingeistdampf durch eine glühende Porzellanröhre entstehen, während Saussure[3]) das Gasgemenge, welches unter den gleichen

[1]) Siehe unter anderen: Priestley, Natur. Phil. III, S. 146; Vauquelin, Fourcroy Syst. VIII, S. 155; Deimann, Crell's Chem. Annal. 1795, II, S. 312 u. S. 340; Reiset u. Millon, Ann. Chim. Phys. 3, 8, 290; Magnus, Pogg. Ann. 27, 367; Marchand, dies. Journ. 15, 7; Berthelot, Ann. Chim. Phys. [3] 33, 295; ferner Ann. Chim. Pharm. 81, 108 u. 117, 116, sowie Compt. rend. 50, 805.

[2]) Schweigger's Journ. f. Chem. u. Phys. 61, 493.

[3]) zitiert nach Gmelin, Handbuch IV, S. 552.

Bedingungen auftritt, seinem spezifischen Gewichte und seiner quantitativen Zusammensetzung nach einer näheren Bestimmung unterzieht. In neuerer Zeit hat Jahn[1]) in seinen schönen „Studien über die Zersetzung einfacher, organischer Verbindungen durch Zinkstaub" das gleiche Thema von einer neuen Seite in Angriff genommen. Speziell was die Zersetzung des Äthylalkoles anlangt, so findet Jahn, daß beim Überdestillieren desselben über Zinkstaub, der im Verbrennungsofen auf dunkle Rotglut erhitzt ist, das Alkoholmolekül glattauf in Methan, Kohlenmonoxyd und Wasserstoff nach der folgenden Gleichung gespaltet wird: $C_2H_6O = CH_4 + CO + H_2$, während die Reaktion in einem ganz anderen Sinne verläuft, sobald die Temperatur durch die Dauer des Versuches hindurch so reguliert wird, daß der Zinkstaub nie ins Glühen gerät. In diesem Falle zersetzt sich der Äthylalkohol glatt in Äthylen und Wasser, welches dann durch weitere Reaktion des Zinkstaubes zu Wasserstoff reduziert wird. Der Zerfall des Äthylalkohols geht somit, je nach der Temperatur, im verschiedenen Sinne vor sich; erst bei dunkler Rotglut ist die Zerlegung des Alkoholmoleküles eine völlige.

In ganz anderer Weise gestaltet sich der Verlauf beim Überleiten von Methylalkohol über erwärmten Zinkstaub. Der Methylalkohol wird in Kohlenmonoxyd und Wasserstoff gespaltet und, wenn auch nur zum geringsten Teile, zu Methan reduziert. Es kommen demnach immerhin beim Zerfall des Methylalkoholes zwei Reaktionsgleichungen in Betracht:

I. $CH_4O = CO + 2H_2$, und

II. $CH_4O + Zn = CH_4 + ZnO$.

Durch diese letztgenannte Reaktion ist somit der Fall gegeben, daß der Sauerstoff direkt aus dem Alkoholmoleküle herausgespalten wird, und es bleibt daher die Frage nach der Möglichkeit offen, eine gleiche Abspaltung des Sauerstoffs aus dem Äthylalkohole und womöglich den höheren Gliedern der Alkoholreihe durch geeignete Reduktionsmittel und Temperatur durchführen zu können. Diese Frage, die ja in ihrem Kerne das Wesen der Konstitution des Alkoholmoleküles tangiert, erlangt ihre besondere Wichtigkeit durch den Umstand, daß

[1]) Monatshefte für Chemie, Jahrg. 1880, S. 378 u. S. 675.

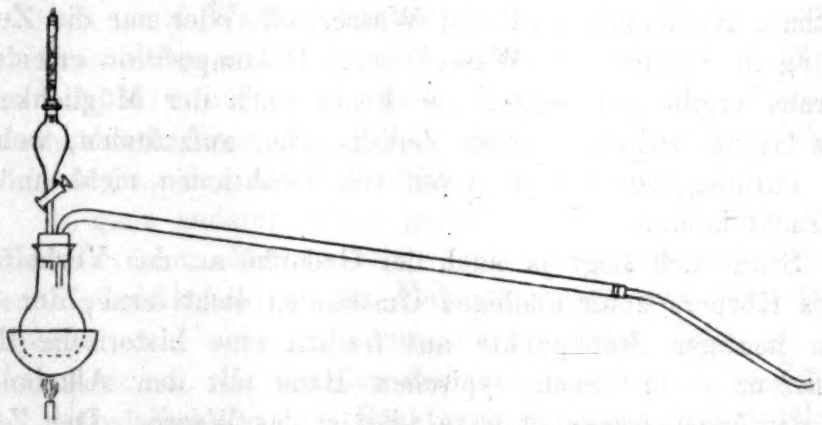
nach den Jahn'schen Versuchen auch die höheren Alkohole, wie der Propyl- und der Isopropylalkohol und ebenso der Isobutylalkohol, durch Zinkstaub bei höherer Temperatur in die entsprechenden Olefine und Wasserstoff zerfallen, und daß ferner nach Claus und Kersten[1]) bei der Destillation von Glycerin über Zinkstaub bei höherer Temperatur gleichfalls Propylen entsteht; es zeigt somit der Methylalkohol allein ein exzeptionelles Verhalten, und es wäre somit der Gedanke an eine andere Art der Bindung des Sauerstoffatomes in diesem Alkohole als in seinen höheren Homologen vom Standpunkte der bislang unternommenen Versuche nicht a limine von der Hand zu weisen. Auch ist es nicht ohne Interesse, daß einzig und allein der Methylalkohol gleichzeitig nach zwei verschiedenen Reaktionen zerfällt, während der Äthylalkohol, je nach der Temperatur des Zinkstaubes, gemäß der einen oder der anderen Stufe, das ist: entweder die vollständige Spaltung in Methan, Kohlenmonoxyd und Wasserstoff, oder nur die Zerlegung in Äthylen und Wasser, seine Dekomposition erleidet. Daraus ergibt sich weiter die Frage nach der Möglichkeit, eine Grenze zwischen beiden Zerfallsstufen aufzufinden, wobei das Parallelgehen beider Arten von Reaktionen nicht außer Betracht kommt.

Schließlich liegt ja auch der Gedanke an das Verhalten eines Körpers unter analogen Umständen nicht ferne, der — vom heutigen Standpunkte aus freilich eine historische Reminiszenz — in seinem typischen Baue mit den Alkoholen auf das engste verwandt wäre. Es ist das Wasser. Der Zerfallsprozess, welchen das Wasser über erwärmter Kohle erleidet, läßt sich ja gleichfalls, je nach der Temperatur, durch zwei verschiedene Gleichungen zum Ausdrucke bringen; als Charakteristicum sticht jedoch in beiden Fällen die Abspaltung des Sauerstoffes aus dem Wassermoleküle hervor.

Vom Standpunkte aller dieser Erwägungen aus, schien es zunächst vom größten Interesse, das Verhalten des Äthylalkoholes gegenüber Kohlenstoff bei Anwendung höherer Temperaturen einem näheren Studium zu unterziehen. Zu diesem Ende wurde sorgfältigst entwässerter Alkohol im Kariof'-

[1]) Ber. 9, 695.

schen Verbrennungsofen über vorher ausgeglühte Holzkohle bei zwei von einander verschiedenen Temperaturen: d. i. das eine Mal bei dunkler Rotglut, das andere Mal bei viel niedrigerer Temperatur destilliert. Die Entwässerung des Alkoholes wurde in diesem, sowie in allen noch weiterhin zu besprechenden Fällen so vorgenommen, daß Alkohol von 95 % vorerst im Habermann'schen[1]) Destillationsapparate, dessen Entwässerungsrohr vorher mit frisch gebranntem Kalk beschickt worden war, durch zwei Stunden lang bei ansteigendem Kühlrohre erhitzt und sodann abdestilliert wurde. Das auf diese Weise erhaltene Destillat wurde noch mehrere Male unter Einhaltung der üblichen Kautelen über metallischem Natrium destilliert. Die Holzkohle gelangte in grob gestoßenen Stücken zur Anwendung, und war — wie bereits erwähnt — vorher im Tontiegel ausgeglüht worden.



Das Überleiten der alkoholischen Dämpfe über die erhitzte Kohle erfolgte nun mit Hülfe des einfachen Apparates, dessen Einrichtung aus der nebenstehenden Zeichnung ohne weiteres verständlich ist. Das Kölbchen von etwa 200 Cm.^{3} Inhalt taucht in ein siedendes Wasserbad und ist zur Hälfte mit frisch gebranntem Kalk beschickt; durch einen zweifach gebohrten Korkstöpsel ragt einerseits in das Kölbchen der Tropftrichter, dessen oberer Hals mit einem Chlorcalciumrohre verschlossen ist, andererseits das verengte und umgebogene

[1]) Siehe die „Verhandlungen des Naturforschenden Vereines in Brünn". Sonderabdruck 1888.

Ende des Verbrennungsrohres hinein. Der Alkohol tropft auf die heiße Kalkschicht im Kölbchen und destilliert über die erhitzte Kohle im Verbrennungsrohr, das im schräg geneigten Ofen liegt. Es empfiehlt sich, mit dem Eintropfen des Alkohols schon dann zu beginnen, wenn das Wasserbad auf ca. 70° angeheizt ist, den Tropftrichter mit nicht zu kurzem Stiel zu wählen, ihn nur mit der Spitze ins Kölbchen hineinragen zu lassen und ihn schließlich gegen den Ofen zu durch eine Asbestplatte vor der strahlenden Wärme zu schützen. Sind alle diese Vorsichtsmaßregeln erfüllt, dann tropft der Alkohol regelmäßig ein und bewirkt, daß der Gasstrom, der dem Rohre entweicht, ein kontinuierlicher ist, während bei Außerachtlassung dieser Vorkehrungen das Eintropfen des Alkohols bei lebhaft siedendem Wasserbade oft versagt, der Gasstrom dadurch ein unregelmäßiger wird, und insofern das Destillationsrohr direkt mit dem Gasometer in Verbindung steht, leicht ein Zurücksteigen der Sperrflüssigkeit aus dem Gasometer in das Verbrennungsrohr erfolgen kann.

Abgesehen von der Temperatur des Verbrennungsofens sind die Schnelligkeit, mit welcher der Alkohol eintropft und die Temperatur des Wasserbades zwei Faktoren, welche das Tempo des sich entwickelnden Gasstromes lebhaft beeinflussen.

Die Verwendung des Kohlenstoffes zur Zersetzung des Äthylalkoholes geschah vorerst bei dunkler Rotglut. Die Alkoholdämpfe leiteten alsbald eine lebhafte Gasentwicklung ein, welche durch Stunden lang fortgesetzt wurde, so daß ein mit Wasser gefüllter Gasometer von etwa 6 Lit. Inhalt sich dreimal mit Gas füllte. Dadurch wurde einerseits aus dem ganzen Destillationsapparate die Luft verdrängt und andererseits das Sperrwasser im Gasometer mit Gas nahezu gesättigt, so daß es bei allen folgenden Zersetzungsprozessen zum Aufsammeln des Gases mit Vorteil benutzt werden konnte. Erst die letzten Partien des Gases wurden im Gasometer endgültig aufgefangen und der Analyse zugeführt. Diese Art des Aufsammelns von Zersetzungsgas wurde bei allen weiterhin noch zu beschreibenden Alkoholdestillationen beibehalten.

Was nun die Analyse des erhaltenen Gases anbetrifft, so wurde dieselbe in allen Fällen mit Hülfe der Hempel'schen Apparate durchgeführt und die absorbierbaren Bestandteile

durch folgende Reagentien und in folgender Reihenfolge in der Absorptionspipette ausgeschüttelt:

		Zur Absorption verwendetes Reagens:
I.	Kohlensäure	50 prozent. Kalilauge.
II.	Äthylen	Rauchende Schwefelsäure.
III.	Kohlenmonoxyd . . .	Ammoniakalische Kupferchlorürlösung (bereitet nach der Vorschrift in „Lehrbuch der technischen Gasanalyse" von Dr. Clemens Winkler, III. Aufl., S. 84).

Der Wasserstoff wurde ausnahmslos durch Okklusion mittelst Palladiummohr bei 100° bestimmt und die Apparatur hierzu so gewählt, wie sie Hempel in seinen „Gasanalytischen Methoden", III. Aufl., 1900, auf S. 168 beschreibt. Die nicht durch Reagentien absorbierbaren Kohlenwasserstoffe, das sind in sämtlichen unserer Fälle Methan, bezw. Äthan, wurden durch Verbrennung über Quecksilber in der Hempel'schen Explosionspipette zur exakten Analyse ihrer Menge nach bestimmt und zur Einleitung der Verbrennung reiner Wasserstoff aus der Hempel'schen Wasserstoffpipette neuerer Konstruktion hinzugefügt. Nur bei der Analyse des Gases, welches durch Destillation von Äthylalkohol über Kohle in dunkler Rotglut resultierte, wurde das Methan durch Verbrennung über Kalilauge mit Hülfe von Knallgas in der Hempel'schen Explosionspipette älterer Konstruktion[1]) seiner Quantität nach bestimmt, allerdings mit weniger günstigem Erfolge, was Schnelligkeit und Eleganz der Ausführung anbetrifft. Die bei der Explosion verbrauchte Sauerstoffmenge wurde in allen Fällen durch Ausschütteln mittelst pyrogallussaurem Kali ermittelt.

Im Nachstehenden sind nun die Resultate der Analyse des Gases angegeben, welches durch Destillation von absolutem Äthylalkohol über Kohle bei dunkler Rotglut resultierte. Das Gas brannte mit blauer, an der Spitze kaum leuchtender Flamme; es erwies sich aus gleichen Volumteilen Methan, Kohlenmonoxyd und Wasserstoff zusammengesetzt.

---

[1]) Siehe Walter Hempel: „Ueber technische Gasanalyse". Habilitationsschrift, Dresden 1877, S. 23.

Analyse I. verwendet	**96,4 Cm.³**	**Gas.**
Absorbiertes Volumen Kohlensäure	**0,4 Cm.³,**	**entsprechend 0,41 %.**
Absorbiertes Volumen Kohlenmonoxyd	**31,8 Cm.³,**	**entsprechend 32,98 %.**

Bestimmung des Wasserstoffes. (Wie bereits hervorgehoben, wurde dieselbe in allen Fällen durch Okklusion mittelst Palladiummohr durchgeführt. Hierbei verschwindet bekanntlich neben dem Wasserstoff auch der Sauerstoff der Luft, der im Palladiumröhrchen enthalten ist und dessen Volumen aus diesem Grunde vorher ermittelt werden muß. Die betreffende Sauerstoffmenge wird von dem Volumen, welches nach vollzogener Okklusion an der Bürette abzulesen ist, in Abzug gebracht.)

Volumen vor der Okklusion	64,2 Cm.³	Volumen des Palladium-
Volumen nach der Okklusion	31,45 Cm.³	röhrchens 3,6 Cm.³, entspr.
Differenz	32,75 Cm.³	0,75 Cm.³ Sauerstoff.
davon ab	0,75 Cm.³	Sauerstoff.
Okkludierter Wasserstoff	32,0 Cm.³,	entsprechend 33,19 %.

Bestimmung des Methans. (Durch Verbrennung über Lauge in der Hempel'schen Explosionspipette älterer Konstruktion)

Verwendet	8,6 Cm.³ brennbaren Gases.
Hinzugefügte Luft[1])	94,5 Cm.³, entspr. 19,78 Cm.³ Sauerstoff.
Summa	103,1 Cm.³
Volumen nach der Explosion	79,7 Cm.³
Kontraktion	23,4 Cm.³, entsprechend 7,8 Cm.³ CH_4 = 32,96 %. (Diese Kontraktion, durch 3 dividiert, gibt bekanntlich das Volumen des zur Verbrennung gelangten Methans.)

Sauerstoff vor der Verbrennung vorhanden	19,78 Cm.³
„ nach „ „ „	4,3 „
„ zur Explosion verbraucht . . .	15,48 Cm.³
berechnet	15,6 „.

Analyse II. verwendet	**93,2 Cm.³**	**Gas.**
Kohlensäure absorbiert	**0,4 „**	**entsprechend 0,42 %**
Kohlenmonoxyd	**30,9 „**	**„ 33,15 %.**

Bestimmung des Wasserstoffs:		**Volumen des Palladium-**
Volumen vor der Okklusion	**61,9 Cm.³**	**röhrchens 3,6 Cm.³, entspr.**
„ nach „ „	**30,4 „**	**0,75 Cm.³ Sauerstoff.**
Differenz	**31,5 Cm.³**	
davon ab	**0,75 „**	
Okkludierter Wasserstoff	**30,75 Cm.³,**	**entsprechend 32,99 %.**

[1]) Das Hinzufügen der nötigen Luft geschah entweder so, daß das Luftvolumen in der Explosionspipette bis zur Marke vorher gemessen wurde, oder was noch bequemer, daß dieses Luftquantum aus einer Bürette separat eingeführt wurde.

Bestimmung des Methans:

Verwendet . . . . . 8,0 Cm.³, brennbaren Gases.
Hinzugefügte Luft . . . . 94,5 „ entspr. 19,78 Cm.³ Sauerstoff.
Summa 102,5 Cm.³
Volumen nach der Explosion 80,6 „
Kontraktion 21,9 Cm.³, entsprechend 7,3 Cm.³ CH_4 = 33,28 %.

Sauerstoff vor der Verbrennung vorhanden 19,78 Cm.³
„ nach „ „ „ 4,9 „
„ zur Explosion verbraucht . . . 14,88 Cm.³
berechnet 14,6 „.

Analyse III. verwendet 97,2 Cm.³ Gas.
Kohlensäure absorbiert 0,4 Cm.³, entsprechend 0,41 %.
Kohlenmonoxyd absorbiert 32,3 Cm.³, entsprechend 33,23 %.

Bestimmung des Wasserstoffs:
Volumen vor der Okklusion 64,5 Cm.³
„ nach „ „ 31,5 „
Differenz 33 Cm.³
davon ab 0,75 „
Okkludierter Wasserstoff 32,25 Cm.³, entsprechend 33,18 %.

Volumen des Palladiumröhrchens 3,6 Cm.³, entspr. 0,75 Cm.³ Sauerstoff.

Bestimmung des Methans:

Verwendet . . . . . 8,2 Cm.³ brennbaren Gases.
Hinzugefügte Luft . . . . 94,5 „ entspr. 19,78 Cm.³ Sauerstoff.
Summa 102,7 Cm.³
Volumen nach der Explosion 79,9 „
Kontraktion 22,8 Cm.³, entspr. 7,6 Cm.³ CH_4 = 33,46 %.

Sauerstoff vor der Verbrennung vorhanden 19,78 Cm.³
„ nach „ „ „ 4,2 „
„ zur Explosion verbraucht . . . 15,58 Cm.³
berechnet 15,2 „.

Analysenresultate zusammengestellt in Prozenten.

	Analyse I	Analyse II	Analyse III	Mittel
CO_2	0,41	0,42	0,41	0,41
CO	32,98	33,15	33,23	33,12
H	33,19	32,99	33,18	33,12
CH_4	32,96	33,28	33,46	33,23

Es folgen nun im Nachstehenden die Resultate der Analyse eines Gases, das separat und nach ganz genau dem gleichen Verfahren gewonnen wurde. Zu seiner Darstellung

wurde das Rohr mit frischer Kohle und das Kölbchen mit frischem Kalk beschickt.

Analyse I. verwendet 94,6 Cm³ Gas.
Kohlensäure absorbiert 0,3 „ entsprechend 0,31 %.
Kohlenmonoxyd absorbiert 31,3 „ „ 33,08 %.

Bestimmung des Wasserstoffs: Volumen des Palladiumröhrchens 4,2 Cm.³, entspr. 0,88 Cm.³ Sauerstoff.

Volumen vor der Okklusion 63,0 Cm.³
„ nach „ „ 30,6 „
Differenz 32,4 Cm.³
davon ab 0,88 „
Okkludierter Wasserstoff 31,52 Cm.³, entsprechend 33,31 %.

Bestimmung des Methans:

Verwendet . . . . . 8,4 Cm.³ brennbaren Gases.
Hinzugefügte Luft . . . . 93,8 „ entspr. 19,64 Cm.³ Sauerstoff.
Summa 102,2 Cm.³
Volumen nach der Explosion 79,7 „
Kontraktion 22,5 Cm.³, entspr. 7,5 Cm.³ CH_4 = 32,84 %.

Sauerstoff vor der Verbrennung vorhanden 19,64 Cm.³
„ nach „ „ „ 4,3 „
„ zur Explosion verbraucht . . . 15,34 Cm.³
berechnet 15,0 „.

Analyse II. verwendet 95,8 Cm.³ Gas.
Kohlensäure absorbiert 0,30 „ entsprechend 0,31 %.
Kohlenmonoxyd absorbiert 31,8 „ „ 33,19 %.

Bestimmung des Wasserstoffs: Volumen des Palladiumröhrchens 4,2 Cm.³, entspr. 0,88 Cm.³ Sauerstoff.

Volumen vor der Okklusion 63,7 Cm.³
„ nach „ „ 31,1 „
Differenz 32,6 Cm.³
davon ab 0,88 „
Okkludierter Wasserstoff 31,72 Cm.³, entsprechend 33,11 %.

Bestimmung des Methans:

Verwendet . . . . . 7,6 Cm.³ brennbaren Gases.
Hinzugefügte Luft . . . . 95,1 „ entspr. 19,91 Cm.³ Sauerstoff.
Summa 102,7 Cm.³
Volumen nach der Explosion 82,3 „
Kontraktion 20,4 Cm.³, entspr. 6,8 Cm.³ CH_4 = 32,96 %.

Sauerstoff vor der Verbrennung vorhanden 19,91 Cm.³
„ nach „ „ „ 6,7 „
„ zur Explosion verbraucht . . . 13,21 Cm.³
berechnet 13,6 „

Analyse III. verwendet 95,6 Cm.³ Gas.
Kohlensäure absorbiert 0,3 „ entsprechend 0,31 %.
Kohlenmonoxyd absorbiert 31,8 „ „ 33,26 %.

Bestimmung des Wasserstoffs:

Volumen vor der Okklusion	63,5 Cm.³	Volumen des Pallatiumröhrchens 4,2 Cm.³, entspr. 0,88 Cm.³ Sauerstoff.
„ nach „ „	30,8 „	
Differenz	32,7 Cm.³	
davon ab	0,88 „	
Okkludierter Wasserstoff	31,82 Cm.³,	entsprechend 33,28 %.

Bestimmung des Methans:

Verwendet	8,8 Cm.³	brennbaren Gases.
Hinzugefügte Luft	95,2 „	entspr. 19,93 Cm.³ Sauerstoff.
Summa	104,0 Cm.³	
Volumen nach der Explosion	80,0 „	
Kontraktion	24,0 Cm.³,	entspr. 8 Cm.³ CH_4 = 33,27 %.

Sauerstoff vor der Verbrennung vorhanden		19,93 Cm.³
„ nach „ „ „		3,4 „
„ zur Explosion verbraucht . . .		16,53 Cm.³
	berechnet	16,0 „

Analysenresultate zusammengefaßt in Prozenten.

	Analyse I	Analyse II	Analyse III	Mittel
CO_2	0,31	0,31	0,31	0,31
CO	33,08	33,19	33,26	33,18
H	33,31	33,11	33,28	33,23
CH_4	32,84	32,96	33,27	33,02

Die Resultate der einzelnen Analysen sind von befriedigender Übereinstimmung; die immerhin größeren Abweichungen in den Resultaten der Explosionsanalysen sind genügend erklärt durch die Ausführung der Verbrennung über Lauge, wodurch eine direkte Messung der entstandenen Kohlensäure unmöglich wird. Außerdem sind die relativ geringen Mengen von brennbarem Gase in Betracht zu ziehen, die zur Verbrennung gelangen, so dass Differenzen von nur wenigen Zehnteln Kubikcentimetern, ja selbst schon von einem Zehntel Kubikcentimeter, wie sie so leicht durch Temperaturschwankungen hervorgerufen werden, das prozentische Resultat empfindlich zu beeinflussen in der Lage sind. Jedenfalls geht aus den angeführten Zahlen mit aller Sicherheit hervor, daß der Äthylalkohol beim Destillieren über dunkelrot glühende Kohle einen völligen Zerfall erleidet gemäß der Gleichung: $C_2H_6O = CH_4 + CO + H_2$, denn es entstehen das Methan,

das Kohlenmonoxyd und der Wasserstoff in gleichen Volumteilen. (Die geringe Menge Kohlensäure, welche bei dieser Art der Zersetzung mit auftritt, mag nur durch die Schwierigkeit bedingt sein, die Luft aus dem Destillationskölbchen durch die Alkoholdämpfe restlos zu verdrängen.) Den gleichen, totalen Zerfall erleidet nach den bereits eingehend beschriebenen Arbeiten Jahn's der Äthylalkohol, wenn er über Zinkstaub bei dunkler Rotglut destilliert wird. Es läßt sich nun der Gedanke a priori nicht von der Hand weisen, daß diese völlige Spaltung lediglich eine Wirkung der Wärme allein sei. Dem gegenüber sei aber daran erinnert, daß nach den Versuchen Berthelot's[1]) der Äthylalkohol beim Durchleiten durch eine glühende, mit Bimsstein gefüllte Porzellanröhre durchaus keine einheitliche Spaltung erfährt, die in einer einzigen chemischen Gleichung ihren Ausdruck finden könnte. Der Äthylalkohol liefert hierbei Wasserstoff, Äthylen, Kohlenmonoxyd, Methan, Benzol, Naphtalin, Phenol, Essigsäure und Aldehyd. Und es sei ferner schon an dieser Stelle vorweg genommen, dass das metallische Aluminium ein von dem Zinkstaub und dem Kohlenstoff gänzlich verschiedenes Verhalten zeigt. Selbst bei relativ hohen Temperaturen ist der Zerfall des Äthylalkohols beim Destillieren über metallisches Aluminium — wie noch späterhin des Eingehenden zu beschreiben sein wird — kein so völliger und glatter mehr, wie beim Destillieren über Zink oder Kohle.

Das nächste Experiment galt dem Studium der Verhältnisse, wie sie eintreten, wenn Athylalkohol über Kohle destilliert wird bei einer Temperatur, die unterhalb der dunklen Rotglut gelegen ist. Es ergab sich hierbei das Auftreten von Äthan. Das Experiment wurde in genau der gleichen Weise durchgeführt wie die früheren Destillationen, und zwar wurden drei Versuche separat durchgeführt, nachdem ein jedesmal vorher das Rohr mit frischer Kohle und das Kölbchen mit frischem Kalk beschickt worden war. Im Nachstehenden folgen nun vorerst die Resultate der Analyse.

---

[1]) A. a. O.

Versuch I.

Analyse I. verwendet	**98,4 Cm.³ Gas.**	
Kohlensäure absorbiert	4,9 „	entsprechend 4,97 %
Aethylen absorbiert	7,6 „	„ 7,72 „
Kohlenmonoxyd absorbiert	13,0 „	„ 13,21 „.
Bestimmung des Wasserstoffs:		**Volumen des Palladiumröhrchens 3,6 Cm.³, entspr. 0,75 Cm.³ Sauerstoff.**
Volumen vor der Okklusion	72,9 Cm.³	
„ nach „ „	29,75 „	
Differenz	43,15 Cm.³	
davon ab	0,75 „	
Okkludierter Wasserstoff	42,4 Cm.³,	entsprechend 43,08 %.
Bestimmung des Äthans:		**(Durch Explosion über Quecksilber in der Hempel'schen Explosionspipette zur exakten Gasanalyse).**
Angewendetes Gasvolumen . .	3,1 Cm.³	
Gas und Wasserstoff	12,8 „	
Hiernach Wasserstoff	9,7 „	
Gas und Wasserstoff und Luft	96,5 „	
Hiernach Luft	83,7 „	entspr. 17,52 Cm.³ Sauerstoff.
Gasvolumen nach der Explosion	76,5 Cm.³	
Nach Absorption mit Kalilauge	70,9 „	
Volumabnahme (CO_2)	5,6 Cm.³,	entsprechend 2,8 Cm.³ C_2H_6 = 30,60 %.

(Die Hälfte der entstandenen Kohlensäure gibt bekanntlich das Volumen Äthan, da ja durch Verbrennung des letzteren das doppelte Volumen an Kohlensäure gebildet wird.)

Sauerstoff vor der Verbrennung vorhanden	17,52 Cm.³
„ zur Verbrennung des Wasserstoffs benötigt	4,8 „
„ nach der Explosion vorhanden	2,8 „
Hiernach zur Verbrennung des Äthans verbraucht . .	9,92 „
berechnet	9,8 „.

Analyse II. verwendet	**95,0 Cm.³ Gas.**	
Kohlensäure absorbiert	4,7 „	entsprechend 4,94 %
Äthylen „	7,3 „	„ 7,68 „
Kohlenmonoxyd absorbiert	12,5 „	„ 13,15 „.
Bestimmung des Wasserstoffs:		**Volumen des Palladiumröhrchens 3,6 Cm.³, entspr. 0,75 Cm.³ Sauerstoff.**
Volumen vor der Okklusion	70,5 Cm.³	
„ nach „ „	28,5 „	
Differenz	42,00 Cm.³	
davon ab	0,75 „	
Okkludierter Wasserstoff	41,25 Cm.³,	entsprechend 43,42 %.
Bestimmung des Äthans:		
Angewendetes Gasvolumen . .	3,6 Cm.³	
Gas und Wasserstoff	13,6 „	
Hiernach Wasserstoff	10,0 „	
Gas und Wasserstoff und Luft	96,0 „	

Hiernach Luft	82,4 Cm.³,	entspr. 17,25 Cm.³ Sauerstoff.
Gasvolumen nach der Explosion	73,8 „	
Nach Absorption mit Kalilauge	67,2 „	
Volumabnahme (CO_2)	6,6 „	entsprechend 3,3 Cm.³ C_2H_6 = 30,96 %.

Sauerstoff vor der Verbrennung vorhanden	17,25 Cm.³
„ zur Verbrennung des Wasserstoffs benötigt	5,0 „
„ nach der Explosion vorhanden	0,9 „
„ zur Verbrennung des Äthans verbraucht .	11,35 „
berechnet	11,55 „.

Analyse III. verwendet	93,7 Cm.³	
Kohlensäure absorbiert	4,7 „	entsprechend 5,01 %
Aethylen absorbiert	7,3 „	„ 7,79 „
Kohlenmonoxyd absorbiert	12,4 „	„ 13,23 „.

Bestimmung des Wasserstoffs:

Volumen vor der Okklusion	69,3 Cm.³	Volumen des Palladiumröhrchens 3,6 Cm.³, entspr. 0,75 Cm.³ Sauerstoff.
„ nach „ „	28,2 „	
Differenz	41,1 Cm.³	
davon ab	0,75 „	
Okkludierter Wasserstoff	40,35 Cm.³,	entsprechend 43,06 %.

Bestimmung des Äthans:

Angewendetes Gasvolumen . .	3,6 Cm.³	
Gas und Wasserstoff	13,6 „	
Hiernach Wasserstoff	10,0 „	
Gas und Wasserstoff und Luft .	96,4 „	
Hiernach Luft	82,8 „	entspr. 17,33 Cm.³ Sauerstoff.
Gasvolumen nach der Explosion	74,2 „	
Nach Absorption mit Kalilauge	67,6 „	
Volumabnahme (CO_2)	6,6 „	entsprechend 3,3 Cm.³ C_2H_6 = 31,10 %.

Sauerstoff vor der Verbrennung vorhanden	17,33 Cm.³
„ zur Verbrennung des Wasserstoffs benötigt	5,0 „
„ nach der Explosion vorhanden	1,2 „
„ zur Verbrennung des Äthans verbraucht .	11,13 „
berechnet	11,55 „.

Analysenresultate zusammengefaßt in Prozenten.

Versuch I.

	Analyse I	Analyse II	Analyse III	Mittel
CO_2	4,97	4,94	5,01	4,97
C_2H_4	7,72	7,68	7,79	7,73
CO	13,21	13,15	13,23	13,19
H	43,08	43,42	43,06	43,19
C_2H_6	30,60	30,96	31,10	30,89

Versuch II.

Analyse I. verwendet	**93,8 Cm.³**	**Gas.**	
Kohlensäure absorbiert	**4,3 „**	**entsprechend**	**4,58 %**
Äthylen „	**4,2 „**	**„**	**4,47 „**
Kohlenmonoxyd absorbiert	**16,4 „**	**„**	**17,48 „.**

Bestimmung des Wasserstoffs: **Volumen des Palladiumröhrchens 3 Cm.³, entspr. 0,62 Cm.³ Sauerstoff.**

Volumen vor der Okklusion	**68,9 Cm.³**	
„ nach „ „	**25,8 „**	
Differenz	**43,1 Cm.³**	
davon ab	**0,62 „**	
Okkludierter Wasserstoff	**42,48 „**	**entsprechend 45,28 %.**

Bestimmung des Äthans:

Angewendetes Gasvolumen . .	**3,8 Cm.³**	
Gas und Wasserstoff	**13,8 „**	
Hiernach Wasserstoff	**10,0 „**	
Gas und Wasserstoff und Luft	**97,2 „**	
Hiernach Luft	**83,4 „**	**entspr. 17,46 Cm.³ Sauerstoff.**
Gasvolumen nach der Explosion	**74,8 „**	
Nach Absorption mit Kalilauge	**68,0 „**	
Volumabnahme (CO_2)	**6,8 „**	**entsprechend 3,4 Cm.³ C_2H_6 = 27,46 %.**

Sauerstoff vor der Verbrennung vorhanden	**17,46 Cm.³**
„ zur Verbrennung des Wasserstoffs benötigt	**5,0 „**
„ nach der Explosion vorhanden	**0,8 „**
„ zur Verbrennung des Äthans verbraucht .	**11,66 „**
berechnet	**11,9 „.**

Analyse II. verwendet	**91,8 Cm.³**	**Gas.**	
Kohlensäure absorbiert	**4,2 „**	**entsprechend**	**4,57 %**
Äthylen „	**4,25 „**	**„**	**4,62 „**
Kohlenmonoxyd absorbiert	**16,1 „**	**„**	**17,53 „.**

Bestimmung des Wasserstoffs: **Volumen des Palladiumröhrchens 3 Cm.³, entspr. 0,62 Cm.³ Sauerstoff.**

Volumen vor der Okklusion	**67,25 Cm.³**	
„ nach „ „	**24,9 „**	
Differenz	**42,35 Cm.³**	
davon ab	**0,62 „**	
Okkludierter Wasserstoff	**41,73 Cm.³,**	**entsprechend 45,45 %.**

Bestimmung des Äthans:

Angewendetes Gasvolumen . .	**3,6 Cm.³**	
Gas und Wasserstoff	**12,7 „**	
Hiernach Wasserstoff	**9,1 „**	
Gas und Wasserstoff und Luft	**95,8 „**	
Hiernach Luft	**83,1 „**	**entspr. 17,40 Cm.³ Sauerstoff.**
Gasvolumen nach der Explosion	**75,1 „**	
Nach Absorption mit Kalilauge	**68,5 „**	

Volumabnahme (CO_2) . . . . 6,6 Cm.³, entsprechend 3,3 Cm.³ C_2H_6 = 27,85 %.

Sauerstoff vor der Verbrennung vorhanden . . . . 17,4 Cm.³
„ zur Verbrennung des Wasserstoffs benötigt 4,55 „
„ nach der Explosion vorhanden . . . . . 1,6 „
„ zur Verbrennung des Äthans verbraucht . 11,25 „
berechnet 11,55 „.

Analyse III. verwendet 92,9 Cm.³ Gas.

Kohlensäure absorbiert	4,2 „	entsprechend	4,52 %
Äthylen „	4,1 „	„	4,41 „
Kohlenmonoxyd absorbiert	16,2 „	„	17,45 „.

Bestimmung des Wasserstoffs: Volumen des Palladiumröhrchens 3 Cm.³, entspr. 0,62 Cm.³ Sauerstoff.

Volumen vor der Okklusion	68,4 Cm.³
„ nach „ „	25,55 „
Differenz	42,85 Cm.³
davon ab	0,62 „
Okkludierter Wasserstoff	42,23 Cm.³, entsprechend 45,45 %.

Bestimmung des Äthans:

Angewendetes Gasvolumen . .	3,6 Cm.³	
Gas und Wasserstoff	14,0 „	
Hiernach Wasserstoff	10,4 „	
Gas und Wasserstoff und Luft .	97,1 „	
Hiernach Luft	83,1 „	entspr. 17,40 Cm.³ Sauerstoff.
Gasvolumen nach der Explosion	76,3 „	
Nach Absorption mit Kalilauge	69,9 „	
Volumabnahme (CO_2)	6,4 Cm.³,	entsprechend 3,2 Cm.³ C_2H_6 = 27,30 %.

Sauerstoff vor der Verbrennung vorhanden . . . . 17,4 Cm.³
„ zur Verbrennung des Wasserstoffs benötigt 5,2 „
„ nach der Explosion vorhanden . . . . . 0,6 „
„ zur Verbrennung des Äthans verbraucht . 11,6 „
berechnet 11,2 „.

Analysenresultate zusammengefaßt in Prozenten.

Versuch II.

	Analyse I	Analyse II	Analyse III	Mittel
CO_2	4,58	4,57	4,52	4,56
C_2H_4	4,47	4,62	4,41	4,50
CO	17,48	17,53	17,45	17,49
H	45,28	45,45	45,45	45,39
C_2H_6	27,46	27,85	27,30	27,54

Versuch III.

Analyse I. verwendet	**93,4 Cm.³**	**Gas.**	
Kohlensäure absorbiert	4,3 „	entsprechend	4,60 %
Äthylen „	4,9 „	„	5,24 „
Kohlenmonoxyd absorbiert	11,0 „	„	11,77 „.

Bestimmung des Wasserstoffs: Volumen des Palladiumröhrchens 3 Cm.³, entspr. 0,62 Cm.³ Sauerstoff

Volumen vor der Okklusion	73,2 Cm.³	
„ nach „ „	26,4 „	
Differenz	46,8 Cm.³	
davon ab	0,62 „	
Okkludierter Wasserstoff	46,18 Cm.³,	entsprechend 49,44 %.

Bestimmung des Äthans:

Angewendetes Gasvolumen . .	3,4 Cm.³	
Gas und Wasserstoff	13,7 „	
Hiernach Wasserstoff	10,3 „	
Gas und Luft und Wasserstoff	96,3 „	
Hiernach Luft	82,6 „	entspr. 17,29 Cm.³ Sauerstoff.
Gasvolumen nach der Explosion	74,3 „	
Nach Absorption mit Kalilauge	68,1 „	
Volumabnahme (CO_2)	6,2 Cm.³,	entsprechend 3,1 Cm.³ C_2H_6 = 28,69 %.

Sauerstoff vor der Verbrennung vorhanden	17,29 Cm.³
„ zur Verbrennung des Wasserstoffs benötigt	5,15 „
„ nach der Explosion vorhanden	1,44 „
„ zur Verbrennung des Äthans verbraucht .	10,7 „
berechnet	10,85 „.

Analyse II. verwendet	**92,3 Cm.³**	**Gas.**	
Kohlensäure absorbiert	4,3 „	entsprechend	4,65 %
Äthylen „	4,9 „	„	5,30 „
Kohlenmonoxyd absorbiert	10,9 „	„	11,80 „.

Bestimmung des Wasserstoffs: Volumen des Palladiumröhrchens 3,9 Cm.³, entspr. 0,81 Cm.³ Sauerstoff.

Volumen vor der Okklusion	72,2 Cm.³	
„ nach „ „	25,7 „	
Differenz	46,5 Cm.³	
davon ab	0,81 „	
Okkludierter Wasserstoff	45,69 Cm.³,	entsprechend 49,50 %.

Bestimmung des Äthans:

Angewendetes Gasvolumen . .	3,6 Cm.³	
Gas und Wasserstoff	13,8 „	
Hiernach Wasserstoff	10,2 „	
Gas und Wasserstoff und Luft	96,0 „	
Hiernach Luft	82,2 „	entspr. 17,21 Cm.³ Sauerstoff.
Gasvolumen nach der Explosion	73,0 „	

Nach Absorption mit Kalilauge	66,7 Cm.³	
Volumabnahme (CO_2)	6,3 Cm.³,	entsprechend 3,15 Cm.³ C_2H_6 = 28,06 %.

Sauerstoff vor der Verbrennung vorhanden		17,21 Cm.³
„ zur Verbrennung des Wasserstoffs benötigt		5,1 „
„ nach der Explosion vorhanden		0,6 „
„ zur Verbrennung des Äthans verbraucht . .		11,51 „
	berechnet	11,03 „.

Analyse III. verwendet	93,2 Cm.³	Gas.	
Kohlensäure absorbiert	4,25 „	entsprechend	4,56 %
Äthylen „	4,8 „	„	5,15 „
Kohlenmonoxyd absorbiert	11,1 „	„	11,90 „.

Bestimmung des Wasserstoffs:

Volumen vor der Okklusion	73,05 Cm.³	Volumen des Palladiumröhrchens 3,9 Cm.³, entspr. 0,81 Cm.³ Sauerstoff.
„ nach „ „	26,0 „	
Differenz	47,05 Cm.³	
davon ab	0,81 „	
Okkludierter Wasserstoff	46,24 Cm.³,	entsprechend 49,61 %.

Bestimmung des Äthans:

Angewendetes Gasvolumen . .	3,5 Cm.³	
Gas und Wasserstoff	13,7 „	
Hiernach Wasserstoff	10,2 „	
Gas und Wasserstoff und Luft .	97,7 „	
Hiernach Luft	84,0 „	entspr. 17,58 Cm³. Sauerstoff.
Volumen nach der Explosion .	75,4 „	
Nach Absorption mit Kalilauge	69,2 „	
Volumabnahme (CO_2)	6,2 Cm.³,	entsprechend 3,1 Cm.³ C_2H_6 = 28,41 %.

Sauerstoff vor der Verbrennung vorhanden		17,58 Cm.³
„ zur Verbrennung des Wasserstoffs benötigt		5,1 „
„ nach der Explosion vorhanden		2,2 „
„ zur Verbrennung des Äthans verbraucht .		10,28 „
	berechnet	10,85 „.

Analysenresultate zusammengefaßt in Prozenten.

Versuch III.

	Analyse I	Analyse II	Analyse III	Mittel
CO_2	4,60	4,65	4,56	4,60
C_2H_4	5,24	5,30	5,15	5,23
CO	11,77	11,80	11,90	11,82
H	49,44	49,50	49,61	49,52
C_2H_6	28,69	28,06	28,41	28,38

Die Resultate innerhalb der einzelnen Tabellen sind bis auf die prozentischen Werte des Äthans von durchaus befriedigender Übereinstimmung. Die numerischen Abweichungen in den eben genannten Werten finden ihre ungezwungene Erklärung in der Notwendigkeit, nur eine relativ geringe Menge brennbaren Gases der Explosion zuzuführen, denn die schwere Entzündlichkeit des Äthans bedingt immerhin eine bedeutende Zumengung von Wasserstoff, und die Raumverhältnisse der Meßbürette und der Explosionspipette gestatten ja nur eine begrenzte Zumengung von Sauerstoff, von welchem das Äthan das $3^1/_2$ fache seines eigenen Volumens bei der Verbrennung konsumiert. Die Differenz 0,1 Cm.^{3} in einer Ablesung beeinflußt daher das prozentische Resultat in empfindlicher Weise. Die Explosion selbst erfolgte in allen Fällen präzis, unter lebhafter Feuererscheinung und bedeutender Erwärmung der Explosionskugel.

Ein Vergleich der einzelnen Tabellen untereinander läßt nun vor allem die bedeutenden Differenzen in dem Gehalte der separat dargestellten Gase an Äthylen, Kohlenmonoxyd und Wasserstoff erkennen, während die Menge der Kohlensäure und des Äthans durch alle drei Versuche hindurch von einander in einer Weise differieren, die mit Rücksicht auf die Schwierigkeit, das Experiment in jedem Falle unter genau den gleichen Temperaturverhältnissen durchzuführen, nicht erheblich genannt werden kann. Die bedeutende Menge der Kohlensäure rührt jedenfalls von der sekundären Zersetzung des Wassers her, welches neben dem Äthylen aus dem Alkohol abgespaltet wird. Denn bei der relativ niedrigen Temperatur geht ja bekanntlich seine Reduktion durch die Kohle nach der Gleichung vor sich:

$$C + 2\,H_2O = CO_2 + 2\,H_2.$$

Was die Identifizierung des Äthans, d. h. des Gasrestes anbetrifft, der nach der Entfernung der absorbierbaren Bestandteile und der Okklusion des Wasserstoffs verbleibt, so kommt in Folge des Kohlensäurevolumens, welches sich durch die Explosion bildet und nahezu das Doppelte der brennbaren Gasmenge beträgt, nur noch der Fall in Betracht, daß neben dem Äthan auch Methan vorhanden sei. Für die Berech-

nung dieses letztgenannten Falles kämen dann die Gleichungen in Betracht:

$$\left.\begin{aligned} x + 2y &= A \\ 2x + \tfrac{7}{2}y &= B \end{aligned}\right\} \quad \text{und ferner} \quad \left.\begin{aligned} 2x + \tfrac{5}{2}y &= C \\ 2x + \tfrac{7}{2}y &= B \end{aligned}\right\}.$$

A bedeutet die Menge der durch die Verbrennung gebildeten Kohlensäure, B die Menge des zur Explosion verbrauchten Sauerstoffs, C die Konzentration nach dem Ausschütteln der Kohlensäure, x das Volumen des Methans, y dasjenige des Äthans. Die Auflösung der ersten der beiden Gleichungen mit zwei Unbekannten liefert zwar positive, aber immerhin undiskutable Werte für x und y, da dieselben einerseits von Analyse zu Analyse beträchtlich große Abweichungen zeigen, und andererseits die Summe: $x + y$, welche ja dem numerischen Werte der angewandten Menge brennbaren Gases weniger dem von der Okklusion herrührenden Gehalte an Stickstoff aus dem Palladiumröhrchen sein sollte, eben von diesem Werte ganz erheblich differiert. Ebenso würde die theoretisch berechnete Menge des zur Explosion verbrauchten Sauerstoffs, auf das Methan- und Äthanvolumen aufgeteilt von der praktisch gefundenen, in einem Maße abweichen, wie es durch die unvermeidlichen Versuchsfehler nicht bedingt sein könnte. Das Hauptargument gegen die Annahme des gleichzeitigen Vorkommens von Äthan und Methan liefert jedoch die zweite der angesetzten Gleichungen, denn sie liefert für y negative Werte, indem stets das B, die Menge des verbrauchten Sauerstoffs, kleiner ist als die Kontraktion C. Die Menge der Kohlensäure, die sich somit durch die Explosion bildet und die befriedigende Übereinstimmung zwischen theoretisch berechnetem Sauerstoffverbrauch und dem praktisch gefundenen, lassen mit aller Sicherheit das Vorhandensein von Äthan allein konstatieren.

Die Analysenresultate der drei separat durchgeführten Versuche lassen es jedoch unmöglich erscheinen, ein oder mehrere einheitliche Reaktionen, nach denen der Äthylalkohol restlos seinen Zerfall erleiden würden, ausfindig zu machen. Die einfachste Reaktion wäre wohl die Reduktion des Äthylalkohls durch die erwärmte Kohle zu Äthan unter Bildung des

gleich großen Volumen Kohlenmonoxyds. Nun geht aus allen drei Versuchen hervor, daß die Menge des Kohlenmonoxyds sich merkwürdigerweise tief unter der des Äthans hält, während die Menge des Wasserstoffs in allen drei Fällen den Hauptbestandteil des aufgesammelten Gases bildet. Für das Auftreten der erstgenannten Erscheinung läßt sich wohl kaum auch nur vermutungsweise eine Andeutung finden, es sei denn die Annahme, daß das Kohlenmonoxyd von überaus leicht oxydationsfähigen Substanzen aldehydartiger Natur, welche als sekundäre Produkte die Zersetzung des Äthylalkohols begleiten, eine weitere Reduktion erfährt. Ein Analogon hierfür wäre jedoch wohl kaum ausfindig zu machen. Die zweite Erscheinung, das Überwiegen des Wasserstoffgehaltes, läßt sich vielleicht durch die Entstehung von Polymerisationsprodukten teils aliphatischer, teils cyklischer Natur erklären, die von einer intensiven Wasserstoffabspaltung begleitet ist. Ein schönes Beispiel hierfür, das zwar für die vorliegenden Untersuchungen von keinerlei praktischer Bedeutung sein kann, bieten ja die Untersuchungen Berthelot's[1]) über die direkte Umwandlung des Äthans unter Wasserstoffabspaltung in kondensiertere Kohlenwasserstoffe wie Äthan, Acetylen und Homologe dieser Kohlenwasserstoffe beim sehr langsamen Durchleiten des Methans durch mäßig rotglühende Röhren. Die bedeutenden Mengen von Äthan jedoch, welche durch die Destillation von Äthylalkohol über erwärmte, selbst nicht dunkelrot glühende Kohle entstehen, dürften wohl kaum einem sekundären Prozesse, als welcher eine allfällige Polymerisation des primär entstandenen Methans anzusehen wäre, entstammen, denn es stünde sonst wohl zu erwarten, daß auch die Entstehung anderer Polymerisationsprodukte, namentlich cyklischer Natur wie Benzol, Naphtalin etc. nachzuweisen wäre, auch ist in der vorhin zitierten Arbeit Berthelot's ausdrücklich von mäßig rotglühenden Röhren die Rede. In einer gut gekühlten Vorlage, welche direkt an das mit Kohle gefüllte Rohr angeschlossen war, kondensierte sich zwar im Laufe des Zersetzungsprozesses eine klare Flüssigkeit von gänzlich neutraler Reaktion, die sich bei der fraktionierten Destillation

[1]) Compt. rend. 67, 233.

als reiner Äthylalkohol erwies. Auch war das im Gasometer aufgefangene Gas völlig frei von Acetylen, denn beim Durchleiten desselben durch eine ammoniakalische Kupfersalzlösung zeigte dieselbe keine Spur einer Trübung. Es bleibt nur noch die Möglichkeit offen, die Bildung des Äthans durch den Einfluß des nascierenden Wasserstoffs auf das Ätylen zu deuten. Doch geht dieser Prozeß erst bei Glühhitze vor sich[1]), auch wäre mit dieser Annahme schwer die Entstehung des Kohlenmonoxyds zu vereinbaren, denn die Zersetzung des aus dem Alkohol entstandenen Wassers kann, wie bereits erwähnt, bei der Temperatur der Kohle, die bei weitem unter der dunklen Rotglut gelegen ist, nur im Sinne der Bildung von Kohlensäure neben Wasserstoff vor sich gehen. Von diesen Gesichtspunkten aus kann daher mit ziemlicher Sicherheit auf eine direkte Reduktion des Alkohols durch die Kohle geschlossen werden.

Die Kompliziertheit der Reaktion, welche sich bei der Destillation von Äthylalkohol über nicht auf dunkle Rotglut erwärmte Kohle abspielte, ließ es von einigem Interesse erscheinen, das Verhalten des Äthans selbst unter den gleichen Verhältnissen einem näheren Studium zu unterziehen. Es konnte dadurch der Hoffnung Raum gegeben werden, vielleicht einen näheren Einblick in den Verlauf der verwickelten Reaktion zu gewinnen. Das Äthan wurde in größeren Mengen elektrolytisch aus Natriumacetat hergestellt, und die Apparatur hierfür einfach so gewählt, daß in ein weiteres Becherglas, welches mit einer durch Eisessig angesäuerten, konzentrierten Lösung von Natriumacetat zur Hälfte gefüllt war, eine Tonzelle mit einem doppelt durchbohrten Korke eingesenkt wurde; durch die eine Bohrung des Pfropfens ragte das Glasrohr, welches einen Platindraht (die Anode) eingeschmolzen trug in die Zelle, während die zweite Bohrung für das Gasentbindungsrohr hergerichtet war. Dasselbe stand direkt mit dem Gasometer in Verbindung. Als Kathode tauchte ein blankes Kupferblech in das Becherglas, welch letzteres von Kühlwasser umspült war, so daß die Temperatur des Elektrolyten nie über 20°

[1]) Siehe diesbezüglich Berthelot, Ann. Chim. [4] 9, 431 und Bull. Soc. chim. 89, 145.

steigen konnte. Es gelang auf diese Weise leicht und in verhältnismäßig kurzer Zeit mehrere Liter von Äthan, mit Kohlensäure und Luft gemengt, zu erhalten. Dieses Gasgemisch konnte sodann durch Passieren eines Systems von Waschflaschen, mit pyrogallussaurem Kali gefüllt, von Kohlensäure und Sauerstoff völlig rein gewaschen werden. Einen Erfolg hatte aber das unternommene Experiment, Äthan über erhitzte Kohle unter den analogen Verhältnissen wie vorher den Äthylalkohol zu leiten, nicht aufzuweisen, denn das Gas, das hierbei aus dem mit Kohle gefüllten Rohre entwich, zeigte fast genau dieselbe Zusammensetzung wie das Äthan-Stickstoffgemenge, welches über die heiße Kohle gesendet worden war, und in einer gut gekühlten Vorlage war auch nicht eine Spur irgend eines flüssigen oder festen Kondensationsproduktes zu beobachten.

Es muß schließlich erwähnt werden, daß in jedem Falle das Vorhandensein von Äthylen im aufgefangenen Gase so konstatiert wurde, daß das Gas durch eine genügende Menge von Bromwasser geleitet wurde, um die Bildung von Äthylenbromid zu erweisen. Nach dem Passieren des Bromwassers brannte das Gas nur noch mit blasser Flamme, während es vorher immerhin einige Leuchtkraft besessen hatte. Wurde das überschüssige Brom vorsichtig mit verdünnter Kalilauge neutralisiert, dann hinterblieb ein farbloses, in Wasser untersinkendes Oel, welches nach dem Waschen mit Wasser und Trocknen über geschmolzenem Chlorcalcium den Siedepunkt von 127°—128° aufwies, demnach tatsächlich die Verbindung Äthylenbromid ($C_2H_4Br_2$) darstellte. Zur Gewinnung einer Menge davon, die zur weiteren Untersuchung ausreichte, mußten naturgemäß mehrere Liter des Gases in der beschriebenen Weise verarbeitet werden.

Als ein weiteres, voraussichtlich geeignetes Mittel zum Studium von Zerfalls- und Reduktionsprozessen am Äthylalkohol, wurde das metallische Aluminium in Pulverform (Aluminiumgries) herangezogen. In vier Versuchen wurde der absolute Äthylalkohol bei den folgenden Temperaturverhältnissen in dem eingangs beschriebenen Apparate über das genannte Metall destilliert.

I. Bei einer Temperatur, welche unter der dunklen

Rotglut gelegen war, so daß der Verbrennungsofen keine Spur einer Glut zeigte.

II. Bei dunkler Rotglut.

III. Bei heller Rotglut.

IV. Bei Gelbgut.

Das Aluminiumpulver war in allen Fällen vorher durch Erwärmen in einem Strome trockenen Stickstoffs von etwa anhaftender Feuchtigkeit befreit worden. Das sich entwickelnde Gas wurde wiederum im Gasometer aufgefangen, wobei mit Gas gesättigtes Wasser als Sperrflüssigkeit zur Verwendung kam. Die Art der Analyse deckt sich vollkommen mit derjenigen, wie sie an dem Gase, welches durch Destillation des Äthylalkohols über Kohle bei höheren Temperaturen erhalten worden war, durchgeführt wurde.

Im Nachstehenden folgen nun die Resultate der Analyse des Gases, welches der Äthylalkohol lieferte, als er bei einer Temperatur über Aluminiumpulver destilliert wurde, die unter der dunklen Rotglut gelegen war. Eine vorläufige Untersuchung hatte ergeben, daß dieses Gas aus Äthylen und Wasserstoff neben geringen Mengen von Kohlensäure bestand. Es konnte daher nach der Ausschüttelung der absorbierbaren Bestandteile der restierende Wasserstoff einfach durch Explosion mittels Luft quantitativ ermittelt werden.

Versuch I.

Analyse I. verwendet	90,0 Cm.³ Gas.		
Kohlensäure absorbiert	1,8 „	entsprechend	1,99 %
Äthylen „	64,2 „	„	71,33 „.

Bestimmung des Wasserstoffs:

Angewendeter Wasserstoff . . .	24,0	Cm.³
Wasserstoff und Luft	97,6	„
Hiernach Luft	73,6	„
Darin Sauerstoff	15,41	„
Theoretisch erforderlicher Sauerstoff	12,0	„
Angewendeter Sauerstoffüberschuß	3,41	„
Gasvolumen nach der Explosion .	61,65	„
Kontraktion (97,6—61,65)	35,95	„.

Gefunden:

$$\frac{35{,}95 \cdot 2}{3} = 23{,}96 \text{ Cm.}^3 \text{ Wasserstoff, entsprechend } 26{,}62\ \%.$$

Analyse II. verwendet 85,4 Cm.³ Gas.
Kohlensäure absorbiert 1,7 „ entsprechend 1,99 %
Äthylen „ 60,8 „ „ 71,19 „.

Bestimmung des Wasserstoffs:

Angewendeter Wasserstoff . . .	22,9	Cm.³
Wasserstoff und Luft	97,4	„
Hiernach Luft	74,5	„
Darin Sauerstoff	15,6	„
Theoretisch erforderlicher Sauerstoff	11,45	„
Angewendeter Sauerstoffüberschuß	4,15	„
Gasvolumen nach der Explosion .	63,2	„
Kontraktion (97,4—63,2)	34,2	„.

Gefunden:

$34{,}2 \cdot \frac{2}{3} = 22{,}8$ Cm.³ Wasserstoff, entsprechend 26,69 %.

Analyse III. verwendet 89,0 Cm.³ Gas.
Kohlensäure absorbiert 1,7 „ entsprechend 1,91 %
Äthylen „ 63,8 „ „ 71,68 „.

Bestimmung des Wasserstoffs:

Angewendeter Wasserstoff . . .	23,5	Cm.³
Wasserstoff und Luft	97,8	„
Hiernach Luft	74,3	„
Darin Sauerstoff	15,55	„
Theoretisch erforderlicher Sauerstoff	11,75	„
Angewendeter Sauerstoffüberschuß	3,8	„
Gasvolumen nach der Explosion .	62,6	„
Kontraktion (97,8—62,6)	35,2	„.

Gefunden:

$\frac{35{,}2 \cdot 2}{3} = 23{,}46$ Cm.³ Wasserstoff, entsprechend 26,35 %.

Analysenresultate zusammengefaßt in Prozenten.

Versuch I.

	Analyse I	Analyse II	Analyse III	Mittel
CO_2	1,99	1,99	1,91	1,96
C_2H_4	71,33	71,19	71,68	71,4
H	26,62	26,69	26,35	26,55

Die Zersetzung des Äthylalkohols über nicht dunkelrot glühendes Aluminiumpulver wurde nun zum zweiten Male vorgenommen, nachdem vorher das Zersetzungsrohr frisch mit Aluminiumpulver und das Destillationskölbchen frisch mit

Kalk beschickt worden war. Im Nachstehenden folgen nun die Resultate der Analyse des über mit Gas gesättigtem Wasser aufgefangenen Gasgemenges.

Versuch II.

Analyse I. verwendet 85,3 Cm.³ Gas.
Kohlensäure absorbiert 1,6 „ entsprechend 1,87 %
Äthylen „ 59,8 „ „ 70,10 „.

Bestimmung des Wasserstoffs:

Angewendeter Wasserstoff . . .	23,9	Cm.³
Wasserstoff und Luft	96,8	„
Hiernach Luft	72,9	„
Darin Sauerstoff	15,26	„
Theoretisch erforderlicher Sauerstoff	11,95	„
Angewendeter Sauerstoffüberschuß	3,31	„
Gasvolumen nach der Explosion .	61,3	„
Kontraktion (96,8—61,3)	35,5	„.

Gefunden:

$\frac{35,5 \cdot 2}{3}$ = 23,67 Cm.³ Wasserstoff, entsprechend 27,74 %.

Analyse II. verwendet 87,4 Cm.³ Gas.
Kohlensäure absorbiert 1,6 „ entsprechend 1,83 %
Äthylen „ 61,1 „ „ 69,90 „.

Bestimmung des Wasserstoffs:

Angewendeter Wasserstoff . . .	24,7	Cm.³
Wasserstoff und Luft	97,0	„
Hiernach Luft	72,3	„
Darin Sauerstoff	15,13	„
Theoretisch erforderlicher Sauerstoff	12,35	„
Angewendeter Sauerstoffüberschuß	2,78	„
Gasvolumen nach der Explosion .	60,4	„
Kontraktion (97—60,4)	36,6	„.

Gefunden:

$\frac{36,6 \cdot 2}{3}$ = 24,4 Cm.³ Wasserstoff, entsprechend 27,91 %.

Analyse III. verwendet 85,5 Cm³. Gas.
Kohlensäure absorbiert 1,6 „ entsprechend 1,87 %
Äthylen „ 59,7 „ „ 69,82 „.

Bestimmung des Wasserstoffs:

Angewendeter Wasserstoff . . .	24,2	Cm.³
Wasserstoff und Luft	97,2	„
Hiernach Luft	73,0	„
Darin Sauerstoff	15,28	„
Theoretisch erforderlicher Sauerstoff	12,1	„

Angewendeter Sauerstoffüberschuß 3,18 Cm³.
Gasvolumen nach der Explosion . 61,2 „
Kontraktion (97,2—61,2) . . . . 36,0 „

Gefunden:

$$\frac{36 \cdot 2}{3} = 24 \text{ Cm.}^3 \text{ Wasserstoff, entsprechend } 28{,}07\ \%.$$

Analysenresultate zusammengefaßt in Prozenten.

Versuch II.

	Analyse I	Analyse II	Analyse III	Mittel
CO_2	1,87	1,83	1,87	1,86
C_2H_4	70,10	69,90	69,82	69,94
H	27,74	27,91	28,07	27,91

Die Zersetzung des Äthylalkohols geht somit über dem Aluminiumpulver, das noch nicht auf dunkle Rotglut erhitzt ist, glatt und eindeutig vor sich, indem der Alkohol in Äthylen und Wasser zerfällt, welch' letzteres eine weitere Reduktion erfährt. Im Versuche II ist der Wasserstoffgehalt etwas höher als im Versuche I, was wohl auf Rechnung der etwas gesteigerten, sekundären Zersetzung des abgespaltenen Wassers zu setzen ist. In beiden Fällen jedoch ist der geringe Gehalt des aufgesammelten Gases an Wasserstoff bemerkenswert. Aluminium in Pulverform zersetzt bekanntlich das Wasser schon bei 100°, wenngleich sehr langsam. Eine totale Zersetzung des aus dem Alkohol abgeschiedenen Wassers hätte die Gleichheit des Äthylen- und Wasserstoffvolumens im aufgesammelten Gase zur Folge haben müssen. Aus dem weit niedrigeren Wasserstoffgehalte muß nun auf eine unvollkommene Reduktion des Wassers geschlossen werden, und es dürfte vielleicht nicht ganz grundlos der Vermutung Platz zu geben sein, daß es die überschüssigen Alkoholdämpfe sind, welche den größten Teil des durch den Zersetzungsprozeß gebildeten Wassers vor einer weiteren Reduktion durch das Aluminium schützen. Eine Stütze würde diese Vermutung in dem Umstande finden, daß ja die Erscheinungen, welche das Zusammentreffen von Alkohol und Wasser begleiten, wie Kontraktion und Erwärmung, auf das Entstehen einer chemischen Verbindung zwischen den beiden Körpern hindeuten, so daß

also das Wasser vor einer weiteren Zerlegung im gewissen Sinne gesichert wäre. Die Tatsache weiters, daß das Gas einen so geringen Gehalt an Wasserstoff aufweist, ist auch geeignet, einen vielleicht nicht unwesentlichen Beitrag zur Beantwortung der Frage zu liefern, ob die Zersetzung des Äthylalkohols in dem Sinne verläuft, daß derselbe in Wasser und das betreffende Olefin gespaltet wird, oder ob primär eine Reduktion des Alkohols zum entsprechenden gesättigten Kohlenwasserstoff, in unserem Falle dem Äthan, erfolgt, und ob erst dann auf sekundärem Wege das letztere in das entsprechende Olefin, in unserem Falle das Äthylen, und Wasserstoff zerfällt. Diese Frage findet bereits ihre Erörterung in der Arbeit Jahn's[1]) gelegentlich des Studiums der Einwirkung von Zinkstaub auf Äthylalkohol bei einer Temperatur, welche den Zinkstaub nie ins Glühen geraten läßt. Er berichtet hierüber auf S. 411 folgendes:

„Es ist ferner hervorzuheben, daß bei dem Zerfallen des Alkoholmoleküls der Sauerstoff als Kohlenoxyd also am Kohlenstoff gebunden austritt, was gewiß für die Erklärung der von mir beobachteten Erscheinungen nicht ohne Belang ist. Insofern nämlich das Auftreten des Kohlenoxyds darauf hinzudeuten scheint, wie fest der Sauerstoff im Alkoholmoleküle an dem Kohlenstoff haftet, scheint es mir unwahrscheinlich zu sein, daß die Alkohole zu gesättigten Kohlenwasserstoffen reduziert werden, die sich dann unter Abspaltung von Wasserstoff in die Olefine verwandeln etwa nach dem Schema:

$$C_n H_{2n+2} O + Zn = ZnO + C_n H_{2n+2}$$
$$C_n H_{2n+2} - H_2 = C_n H_{2n}.$$

Ich möchte eher glauben, daß der Zinkstaub durch Kontaktwirkung den Alkohol in Olefin und Wasser spaltet:

$$C_n H_{2n+2} O - H_2 O = C_n H_{2n}$$

und dann erst auf den in der ersten Phase des Prozesses entstandenen Wasserdampf reduzierend einwirkt."

Wäre bei der Destillation des Äthylalkohols über nicht dunkelrot glühendes Aluminiumpulver primär eine Reduktion des Alkoholmoleküls vor sich gegangen und erst sekundär die

[1]) A. a. O.

Spaltung des Äthans in Äthylen und Wasserstoff, dann hätten die letztgenannten Gase in gleichen Volumteilen auftreten müssen, gemäß den Gleichungen:

$$3\,C_2H_6O + Al_2 = 3\,C_2H_6 + Al_2O_3$$
$$3\,C_2H_6 = 3\,C_2H_4 + 3\,H_2$$

oder es wäre bei einer unvollkommenen Spaltung des Äthans das letztere im Gasgemische nachzuweisen gewesen. Der niedere Gehalt des aufgesammelten Gases an Wasserstoff führt demnach mit Notwendigkeit zu dem Schlusse, daß die Zersetzung des Äthylalkohols in dem schon von Jahn vorausgesetzten Sinne der Abspaltung von Wasser verläuft.

Schließlich sei nicht unerwähnt, daß es bei den bisher beschriebenen Versuchen der Zersetzung von Äthylalkohol über Aluminiumpulver leicht gelang, aus dem aufgefangenen Gase mit Hilfe von Bromwasser die nötige Menge von Äthylenbromid darzustellen, das nach dem Waschen und Trocknen durch seinen Siedepunkt und seine sonstigen Eigenschaften leicht als solches zu identifizieren war.

Ein nächstes Experiment wurde nun so ausgeführt, daß der, wie in allen Fällen, auf das sorgfältigste entwässerte Äthylalkohol über Aluminiumpulver geleitet wurde, welches bis zur dunklen Rotglut erhitzt war. Es resultierte hierbei ein Gasgemenge, welches neben Äthylen und Wasserstoff als Hauptbestandteilen, auch noch Kohlenoxyd und Methan aufwies. Im Nachstehenden folgen nun die Resultate der Analyse dieses Gasgemisches:

Analyse I. verwendet	**95,2 Cm.³**	**Gas.**	
Kohlensäure absorbiert	0,9 „	entsprechend	0,94 %
Äthylen „	72,0 „	„	75,63 „
Kohlenmonoxyd absorbiert	2,5 „	„	2,62 „.
Bestimmung des Wasserstoffs:		**Volumen des Palladiumröhrchens 3,9 Cm.³, entspr. 0,81 Cm.³ Sauerstoff.**	
Volumen vor der Okklusion	19,8 Cm.³		
„ nach „ „	5,3 „		
Differenz	14,5 Cm.³		
davon ab	0,81 „		
Okkludierter Wasserstoff	13,69 Cm.³,	entsprechend	14,38 %.
Bestimmung des Äthans:			
Angewendetes Gasvolumen . .	3,1 Cm.³		
Gas und Wasserstoff	12,4 „		
Hiernach Wasserstoff	9,3 „		

Gas und Wasserstoff und Luft	97,4 Cm.³	
Hiernach Luft	85,0 „	entspr. 17,79 Cm.³ Sauerstoff.
Volumen nach der Explosion .	79,0 „	
Nach Absorption mit Kalilauge	76,9 „	
Volumabnahme (CO_2)	2,1 Cm.³,	entsprechend 2,1 Cm.³ CH_4 = 6,54 %.

Sauerstoff vor der Verbrennung vorhanden	17,79 Cm.³
„ zur Verbrennung des Wasserstoffs benötigt	4,65 „
„ nach der Explosion vorhanden	8,8 „
„ zur Verbrennung des Methans verbraucht .	4,34 „
berechnet	4,20 „ .

Analyse II. verwendet	92,9 Cm.³	Gas.
Kohlensäure absorbiert	0,9 „	entsprechend 0,96 %
Äthylen „	70,2 „	„ 75,56 „
Kohlenmonoxyd absorbiert	2,4 „	„ 2,58 „ .

Bestimmung des Wasserstoffs:

Volumen vor der Okklusion	19,4 Cm.³	Volumen des Palladiumröhrchens 3,9 Cm.³, entspr. 0,81 Cm.³ Sauerstoff.
„ nach „ „	5,2 „	
Differenz	14,2 Cm.³	
davon ab	0,81 „	
Okkludierter Wasserstoff	13,39 Cm.³,	entsprechend 14,41 %.

Bestimmung des Methans:

Angewendetes Gasvolumen . .	5,2 Cm.³	
Gas und Wasserstoff	15,4 „	
Hiernach Wasserstoff	10,2 „	
Gas und Wasserstoff und Luft .	97,6 „	
Hiernach Luft	82,2 „	entspr. 17,21 Cm.³ Sauerstoff.
Volumen nach der Explosion .	75,1 „	
Nach Absorption mit Kalilauge	71,7 „	
Volumabnahme (CO_2)	3,4 Cm.³,	entsprechend 3,4 Cm.³ CH_4 = 6,40 %.

Sauerstoff vor der Verbrennung vorhanden	17,21 Cm.³
„ zur Verbrennung des Wasserstoffs benötigt	5,1 „
„ nach der Explosion vorhanden	5,85 „
„ zur Verbrennung des Methans verbraucht .	6,26 „
berechnet	6,8 „ .

Analyse III. verwendet	91,9 Cm.³	Gas.
Kohlensäure absorbiert	0,9 „	entsprechend 0,97 %
Äthylen „	69,5 „	„ 75,62 „
Kohlenmonoxyd absorbiert	2,4 „	„ 2,61 „ .

Bestimmung des Wasserstoffs:

Volumen vor der Okklusion	19,1 Cm.³	Volumen des Palladiumröhrchens 3,9 Cm.³, entspr. 0,81 Cm.³ Sauerstoff.
„ nach „ „	4,7 „	
Differenz	14,4 Cm.³	
davon ab	0,81 „	
Okkludierter Wasserstoff	13,59 Cm.³,	entsprechend 14,78 %.

Bestimmung des Methans:

Angewendetes Gasvolumen . .	4,7 Cm.³	
Gas und Wasserstoff	14,7 „	
Hiernach Wasserstoff	10 „	
Gas und Wasserstoff und Luft .	97,6 „	
Hiernach Luft	82,9 „	entspr. 17,35 Cm.³ Sauerstoff.
Volumen nach der Explosion .	75,9 „	
Nach Absorption mit Kalilauge	72,7 „	
Volumabnahme (CO_2)	3,2 Cm.³,	entsprechend 3,2 Cm.³ CH_4 = 6,36 %.

Sauerstoff vor der Verbrennung vorhanden	17,35 Cm.³
„ zur Verbrennung des Wasserstoffs benötigt	5,0 „
„ nach der Explosion vorhanden	5,6 „
„ zur Verbrennung des Methans verbraucht .	6,75 „
berechnet	6,4 „ .

Analyse IV. verwendet	93,6 Cm.³	Gas.
Kohlensäure absorbiert	0,9 „	entsprechend 0,96 %
Äthylen „	70,7 „	„ 75,53 „
Kohlenmonoxyd absorbiert	2,5 „	„ 2,67 „.

Bestimmung des Wasserstoffs:

Volumen vor der Okklusion	19,5 Cm.³	Volumen des Palladiumröhrchens 3,9 Cm.³, entspr. 0,81 Cm.³ Sauerstoff.
„ nach „ „	5,2 „	
Differenz	14,3 Cm.³	
davon ab	0,81 „	
Okkludierter Wasserstoff	13,49 Cm.³,	entsprechend 14,41 %.

Bestimmung des Methans:

Angewendetes Gasvolumen . .	5,2 Cm.³	
Gas und Wasserstoff	15,3 „	
Hiernach Wasserstoff	10,1 „	
Gas und Wasserstoff und Luft .	97,4 „	
Hiernach Luft	82,1 „	entspr. 17,19 Cm.³ Sauerstoff.
Volumen nach der Explosion .	75,4 „	
Nach Absorption mit Kalilauge	72,1 „	
Volumabnahme (CO_2)	3,3 Cm.³,	entsprechend 3,3 Cm.³ CH_4 = 6,16 %.

Sauerstoff vor der Verbrennung vorhanden	17,19 Cm.³
„ zur Verbrennung des Wasserstoffs benötigt	5,05 „
„ nach der Explosion vorhanden	5,2 „
„ zur Verbrennung des Methans verbraucht .	6,94 „
berechnet	6,6 „ .

Analysenresultate zusammengefaßt in Prozenten.

	Analyse I	Analyse II	Analyse III	Analyse IV	Mittel
CO_2	0,94	0,96	0,97	0,96	0,96
C_2H_4	75,63	75,56	75,62	75,53	75,59
CO	2,62	2,58	2,61	2,67	2,62
H	14,38	14,41	14,78	14,41	14,49
CH_4	6,54	6,40	6,36	6,16	6,37

Wie die vorliegenden Zahlen der Analyse beweisen, hatte ein Erhöhen der Temperatur bei der Destillation des Äthylalkohols über Aluminiumpulver zur Folge, daß nunmehr zwei verschiedene Arten von Zersetzungsprozessen Hand in Hand gingen. Der frühere Spaltungsprozeß in Äthylen und Wasser, welchen der Äthylalkohol, wie erinnerlich, bei der Destillation über viel niedriger temperiertes Aluminiumpulver aufwies, nimmt wiederum einen breiten Raum ein. es beweist dies der hohe Gehalt des Gasgemenges an Äthylen, daneben aber geht jener Spaltungsprozeß des Alkoholmoleküls einher, welcher bei der Destillation über rotglühende Kohle erfolgt war, es ist die Zerlegung in Methan, Kohlenmonoxyd und Wasserstoff. Dieser zweite Spaltungsprozeß müßte nun unter den jetzigen Verhältnissen das gleiche Volumen Methan und Kohlenmonoxyd liefern, wobei vom Volumen des Wasserstoffs vorläufig abgesehen werden soll. Nun hält sich aber der Volumanteil des Kohlenmonoxyds am Gasgemenge tief unter dem des Methans. Der Grund hierfür ist allem Anscheine nach in der Reduktion des Kohlenmonoxyds in statu nascendi zu amorphem Kohlenstoff durch das Aluminiumpulver zu suchen. Was den zweiten Hauptbestandteil des Gasgemenges, den Wasserstoff anbetrifft, so stammt derselbe nunmehr einerseits aus dem Wasser, welches neben dem Äthylen aus dem Alkoholmoleküle abgespaltet und durch das Aluminium weiter reduziert wird, andererseits stammt er direkt aus dem Äthylalkohol. Es stünde daher zu erwarten, daß das Verhältnis zwischen Wasserstoff- und Äthylengehalt ein viel höheres sein werde als bei dem früheren Versuche, da der Äthylalkohol bei viel niedrigerer Temperatur als die dunkle Rotglut es ist, über Aluminiumpulver destilliert wurde. Merkwürdigerweise tritt das gerade

Gegenteil ein, so daß auf eine noch viel geringere Zerlegung des Wasserdampfes durch das Aluminium geschlossen werden muß.

Die Anwesenheit des Äthylens schließlich konnte wie in den früheren Fällen leicht mit Hilfe seiner Bromverbindung endgültig bestätigt werden.

Durch das Auftreten einer zweiten Art des Zersetzungsprozesses von Äthylalkohol mit der Erhöhung der Temperatur war nun der Gedanke naheliegend, die Temperatur noch so lange weiter zu steigern, als die Gefahr eines Zusammenbackens oder -schmelzens des Aluminiumpulvers nicht in Sicht trat. Der Verbrennungsofen wurde im nachstehenden Versuche auf helle Rotglut angeheizt, und die Destillation des sorgfältigst entwässerten Äthylalkohols über das vorher im Stickstoffstrome getrocknete Aluminiumpulver unter genau den gleichen Verhältnissen vorgenommen wie in allen früheren Fällen. Das Aluminumpulver blieb seinem Aggregatzustande nach unverändert, ja als selbst der Ofen im nächstfolgenden Versuche auf Gelbglut erhitzt wurde, trat während der Destillation weder ein Zusammensintern noch ein Schmelzen des Aluminumpulvers ein.

Im nachstehenden folgen nun die Resultate der Analyse des Gasgemenges, welches über gasgesättigtem Wasser aufgefangen worden war. Kohlensäure war diesmal nicht vorhanden. Im wesentlichen hatte der Gehalt an Wasserstoff, Methan und Kohlenmonoxyd eine wesentliche Steigerung aufzuweisen.

Analyse I. verwendet	80,6 Cm.³	Gas.
Äthylen absorbiert	34,8 „	entsprechend 43,17 %
Kohlenmonoxyd absorbiert	3,5 „	„ 4,34 „.

Bestimmung des Wasserstoffs: Volumen des Palladiumröhrchens 3,3 Cm.³, entspr. 0,69 Cm.³ Sauerstoff.

Volumen vor der Okklusion	42,3 Cm.³	
„ nach „ „	8,9 „	
Differenz	33,4 Cm.³	
davon ab	0,69 „	
Okkludierter Wasserstoff	32,71 Cm.³,	entsprechend 40,58 %.

Bestimmung des Methans:

Angewendetes Gasvolumen . .	6,6 Cm.³
Gas und Wasserstoff	17,1 „
Hiernach Wasserstoff	9,5 „
Gas und Wasserstoff und Luft	95,3 „

Hiernach Luft	78,20 Cm.³,	entspr. 16,37 Cm.³ Sauerstoff.
Volumen nach der Explosion .	70,4 „	
Nach Absorption mit Kalilauge	65,3 „	
Volumabnahme (CO_2)	5,1 Cm.³,	entsprechend 5,1 Cm.³ CH_4 = 11,68 %.

Sauerstoff vor der Verbrennung vorhanden	16,37 Cm.³
„ zur Verbrennung des Wasserstoffs benötigt	4,75 „
„ nach der Explosion vorhanden	1,2 „
„ zur Verbrennung des Methans verbraucht .	10,42 „
berechnet	10,2 „ .

Analyse II. verwendet	80,9 Cm.³	Gas.
Äthylen absorbiert	34,8 „	entsprechend 43,01 %
Kohlenmonoxyd absorbiert	3,6 „	„ 4,44 „.

Bestimmung des Wasserstoffs:		Volumen des Palladiumröhrchens 3,3 Cm.³, entspr. 0,69 Cm.³ Sauerstoff.
Volumen vor der Okklusion	42,5 Cm.³	
„ nach „ „	9,1 „	
Differenz	33,4 Cm.³	
davon ab	0,69 „	
Okkludierter Wasserstoff	32,71 Cm.³,	entsprechend 40,43 %.

Bestimmung des Methans:		
Angewendetes Gasvolumen . .	6,3 Cm.³	
Gas und Wasserstoff	16,8 „	
Hiernach Wasserstoff	10,5 „	
Gas und Wasserstoff und Luft .	96,1 „	
Hiernach Luft	79,3 „	entspr. 16,60 Cm.³ Sauerstoff.
Volumen nach der Explosion .	70,3 „	
Nach Absorption mit Kalilauge	65,4 „	
Volumabnahme (CO_2)	4,9 Cm.³,	entsprechend 4,9 Cm.³ CH_4 = 11,91 %.

Sauerstoff vor der Verbrennung vorhanden	16,60 Cm.³
„ zur Verbrennung des Wasserstoffs benötigt	5,25 „
„ nach der Explosion vorhanden	1,2 „
„ zur Verbrennung des Methans verbraucht .	10,15 „
berechnet	9,8 „

Analyse III. verwendet	81,9 Cm.³	Gas.
Äthylen absorbiert	35,4 „	entsprechend 43,22 %
Kohlenmonoxyd absorbiert	3,7 „	„ 4,51 „.

Bestimmung des Wasserstoffs:		Volumen des Palladiumröhrchens 3,3 Cm.³, entspr. 0,69 Cm.³ Sauerstoff.
Volumen vor der Okklusion	42,8 Cm.³	
„ nach „ „	9,0 „	
Differenz	33,8 C.m³	
davon ab	0,69 „	
Okkludierter Wasserstoff	33,11 Cm.³,	entsprechend 40,42 %.

Bestimmung des Methans:

Angewendetes Gasvolumen . .	6,1 Cm.³	
Gas und Wasserstoff	17,0 „	
Hiernach Wasserstoff	10,9 „	
Gas und Wasserstoff und Luft .	96,3 „	
Hiernach Luft	79,3 „	entspr. 16,60 Cm.³ Sauerstoff.
Volumen nach der Explosion .	70,2 „	
Nach Absorption mit Kalilauge	65,3 „	
Volumabnahme (CO_2)	4,9 Cm.³,	entsprechend 4,9 Cm.³ CH_4 = 12,06 %.

Sauerstoff vor der Verbrennung vorhanden	16,6	Cm.³
„ zur Verbrennung des Wasserstoffs benötigt	5,45	„
„ nach der Explosion vorhanden	0,9	„
„ zur Verbrennung des Methans verbraucht .	10,25	„
berechnet	9,8	„ .

Analysenresultate zusammengefaßt in Prozenten.

	Analyse I	Analyse II	Analyse III	Mittel
C_2H_4	43,17	43,01	43,22	43,13
CO	4,34	4,44	4,51	4,43
H	40,58	40,43	40,42	40,48
CH_4	11,68	11,91	12,06	11,88

Ein Vergleich dieser Tabelle mit der vorhergehenden weist mit aller Deutlichkeit auf das stärkere Hervortreten der zweiten Art des Zersetzungsprozesses hin, d. i. die vollständige Spaltung des Alkoholmoleküls in Methan, Kohlenmonoxyd und Wasserstoff. Namentlich sind in diesem Sinne der höhere Gehalt an Methan und Kohlenmonoxyd maßgebend, auch ist der Volumanteil des Wasserstoffs am Gasgemenge bedeutend größer geworden.

Es erübrigte nunmehr noch, die Temperatur auf das mögliche Maximum zu treiben. Es wurde daher der Verbrennungsofen auf Gelbglut angeheizt und die Destillation des Äthylalkohols nach derselben Methode wie in allen früheren Fällen vorgenommen. Nach jedem der bisher angeführten Versuche war naturgemäß das Rohr frisch mit Aluminiumpulver und das Destillationskölbchen frisch mit Kalk beschickt worden. Das Trocknen des Aluminiums wurde in jedem Falle im Rohre selbst, unmittelbar vor der Destillation mit Hülfe eines durch

Chlorcalcium, Schwefelsäure und Phosphorpentoxyd getrockneten Stickstoffstromes vorgenommen.

Die Analyse des bei Gelbglut gewonnenen Gases ergab die folgenden Resultate:

Analyse I. verwendet	97,3 Cm.³	Gas.	
Kohlensäure absorbiert	1,5 „	entsprechend	1,54 %
Äthylen absorbiert	38,8 „	„	39,87 „
Kohlenoxyd absorbiert	12,3 „	„	12,64 „.

Bestimmung des Wasserstoffs: Volumen des Palladiumröhrchens 4,5 Cm.³, entspr. 0,94 Cm.³ Sauerstoff.

Volumen vor der Okklusion	44,7 Cm.³	
„ nach „ „	20,3 „	
Differenz	24,4 Cm.³	
davon ab	0,94 „	
Okkludierter Wasserstoff	23,46 Cm.³,	entsprechend 24,11 %.

Bestimmung des Methans:

Angewendetes Gasvolumen . .	6,0 Cm.³	
Gas und Wasserstoff	16,0 „	
Hiernach Wasserstoff	10,0 „	
Gas und Wasserstoff und Luft	97,1 „	
Hiernach Luft	81,1 „	entspr. 16,98 Cm.³ Sauerstoff.
Volumen nach der Explosion .	71,5 „	
Nach Absorption mit Kalilauge	66,3 „	
Volumabnahme (CO_2)	5,2 Cm.³,	entsprechend 5,2 Cm.³ CH_4 = 22,08 %.

Sauerstoff vor der Verbrennung vorhanden		16,98 Cm.³
„ zur Verbrennung des Wasserstoffs benötigt		5,0 „
„ nach der Explosion vorhanden		1,2 „
„ zur Verbrennung des Methans verbraucht .		10,78 „
berechnet		10,4 „.

Analyse II. verwendet	96,8 Cm.³	Gas.	
Kohlensäure absorbiert	1,5 „	entsprechend	1,54 %
Äthylen absorbiert	38,5 „	„	39,77 „
Kohlenmonoxyd absorbiert	12,3 „	„	12,70 „.

Bestimmung des Wasserstoffs: Volumen des Palladiumröhrchens 3,6 Cm.³, entspr. 0,75 Cm.³ Sauerstoff.

Volumen vor der Okklusion	44,5 Cm.³	
„ nach „ „	20,2 „	
Differenz	24,3 Cm.³	
davon ab	0,75 „	
Okkludierter Wasserstoff	23,55 Cm.³,	entsprechend 24,32 %.

Bestimmung des Methans:

Angewendetes Gasvolumen . .	6,1 Cm.³	
Gas und Wasserstoff	16,0 „	
Hiernach Wasserstoff	10,9 „	

Gas und Wasserstoff und Luft .	99,0 Cm.³	
Hiernach Luft	83,0 „	entspr. 17,38 Cm.³ Sauerstoff.
Volumen nach der Explosion .	71,5 „	
Nach Absorption mit Kalilauge	66,0 „	
Volumabnahme (CO_2)	5,5 Cm.³,	entsprechend 5,5 Cm.³ CH_4 = 22,15 %.

Sauerstoff vor der Verbrennung vorhanden	17,38 Cm.³
„ zur Verbrennung des Wasserstoffs benötigt	5,45 „
„ nach der Explosion vorhanden	1,1 „
„ zur Verbrennung des Methans verbraucht .	10,83 „
berechnet	11,0 „ .

Analysenresultate zusammengefaßt in Prozenten.

	Analyse I	Analyse II	Mittel
CO_2	1,54	1,54	1,54
C_2H_4	39,87	39,77	39,82
CO	12,64	12,70	12,67
H	24,11	24,32	24,22
CH_4	22,08	22,15	22,12

Der völlige Zerfall des Alkoholmoleküls in Methan, Kohlenmonoxyd und Wasserstoff hatte, wie die Zahlen der Analyse es beweisen, mit der Steigerung der Temperatur Schritt gehalten. Der Gehalt des Gasgemenges an Wasserstoff überschreitet merkwürdigerweise den Gehalt an Methan um relativ nur weniges, so daß auf eine ebenso relativ geringe Zersetzung des aus dem Äthylalkohol abgespaltenen Wassers geschlossen werden muß. Wie schon früher bemerkt, hatte das Aluminiumpulver trotz der hohen Temperatur seinen Aggregatzustand nicht verändert, und war nach dem Erkalten des Rohres anstandslos herauszuschütten. Es hatte stellenweise in größeren Partien eine bläulich-schwarze Färbung angenommen, ebenso war am Glasrohre selbst der schwarze Anflug von amorphem Kohlenstoff wahrzunehmen. Wurde das bläulich-schwarze Pulver in verdünnter Salzsäure gelöst, dann konnten die schwarzen Kohlenstoffflöckchen ohne weiteres im Reagensglase gesehen werden. Im Gegensatze zu den Angaben der Litteratur, nach denen die Reduktion des Kohlenmonoxydes zu amorphem Kohlenstoff durch das metallische Aluminium erst bei Weißglühhitze vor sich geht, ist demnach

dieselbe Reaktion schon bei einer tieferen Temperatur in ganz erheblichem Maße erfolgt, und es ist der Gedanke nicht von der Hand zu weisen, daß der Grund hierfür in dem status nascendi, in welchem das Kohlenmonoxyd in Reaktion tritt, zu suchen ist.

Schließlich sei bemerkt, daß auch bei diesem eben besprochenen Versuche mittelst Passieren des aufgesammelten Gasgemenges durch Bromwasser ebenso leicht das Äthylenbromid darzustellen und zu identifizieren war, wie in allen vorhergehenden Fällen.

Zum Abschlusse der Versuchsserie wurde noch das metallische Magnesium in Pulverform herangezogen; dasselbe wurde durch Erwärmen in einem intensiv getrockneten Stickstoffstrome von der anhaftenden Feuchtigkeit befreit und sodann sorgfältigst entwässerter Äthylalkohol bei einer Temperatur darüber destilliert, bei welcher der Verbrennungsofen keine Spur einer Rotglut zeigte. Einzig und allein bei einer derartig niedrig gehaltenen Temperatur war es möglich, das Experiment sinngemäß auszuführen, denn bei einer Steigerung nur bis zur dunklen Rotglut erfolgte eine so rapide Reduktion des sich bildenden Kohlenmonoxyds, resp. der Kohlensäure, daß der amorphe Kohlenstoff den Inhalt des Rohres vollkommen schwarz erscheinen ließ.

Die Methode, nach welcher der Versuch zur Durchführung gelangte, blieb bis in alle Einzelheiten dieselbe wie in den bisher angeführten Fällen. Das Gasgemenge wurde somit über gasgesättigtem Wasser aufgefangen und zeigte bei der Analyse folgende Resultate.

Versuch I.

Analyse I. verwendet	98,3 Cm.³	Gas.	
Kohlensäure absorbiert	1,9 „	entsprechend	1,94 %
Äthylen absorbiert	19,8 „	„	20,14 „
Kohlenmonoxyd absorbiert	1,7 „	„	1,72 „.

Bestimmung des Wasserstoffs: Volumen des Palladiumröhrchens 3,0 Cm.³, entspr. 0,62 Cm.³ Sauerstoff.

Volumen vor der Okklusion	74,9 Cm.³	
„ nach „ „	9,3 „	
Differenz	65,6 Cm.³	
davon ab	0,62 „	
Okkludierter Wasserstoff	64,98 Cm.³,	entsprechend 66,10 %.

Bestimmung des Methans:

Angewendetes Gasvolumen . .	5,1 Cm.³	
Gas und Wasserstoff	17,1 „	
Hiernach Wasserstoff	12,0 „	
Gas und Wasserstoff und Luft .	95,7 „	
Hiernach Luft	78,6 „	entspr. 16,45 Cm.³ Sauerstoff
Volumen nach der Explosion .	69,3 „	
Nach Absorption mit Kalilauge	65,2 „	
Volumabnahme (CO_2)	4,1 Cm.³,	entsprechend 4,1 Cm.³ CH_4 = 10,05 %.

Sauerstoff vor der Verbrennung vorhanden		16,45 Cm.³
„ zur Verbrennung des Wasserstoffs benötigt		6,0 „
„ nach der Explosion vorhanden		2,0 „
„ zur Verbrennung des Methans verbraucht .		8,45 „
berechnet		8,2 „ .

Analyse II. verwendet	97,4 Cm.³ Gas.	
Kohlensäure absorbiert	1,9 „	entsprechend 1,95 %
Äthylen absorbiert	19,7 „	„ 20,22 „
Kohlenmonoxyd absorbiert	1,7 „	„ 1,74 „ .

Bestimmung des Wasserstoffs: Volumen des Palladiumröhrchens 3 Cm.³, entspr. 0,62 Cm.³ Sauerstoff.

Volumen vor der Okklusion	74,1 Cm.³
„ nach „ „	9,0 „
Differenz	65,1 Cm.³
davon ab	0,62 „
Okkludierter Wasserstoff	64,48 Cm.³, entsprechend 66,20 %.

Bestimmung des Methans:

Angewendetes Gasvolumen . .	5,1 Cm.³	
Gas und Wasserstoff	16,6 „	
Hiernach Wasserstoff	11,5 „	
Gas und Wasserstoff und Luft	100,1 „	
Hiernach Luft	83,5 „	entspr. 17,48 Cm.³ Sauerstoff.
Volumen nach der Explosion .	74,4 „	
Nach Absorption mit Kalilauge	70,3 „	
Volumabnahme (CO_2)	4,1 Cm.³,	entsprechend 4,1 Cm.³ CH_4 = 9,89 %.

Sauerstoff vor der Verbrennung vorhanden		17,48 Cm.³
„ zur Verbrennung des Wasserstoffs benötigt		8,3 „
„ nach der Explosion vorhanden		0,7 „
„ zur Verbrennung des Methans verbraucht .		8,48 „
berechnet		8,2 „ .

Analysenresultate zusammengefaßt in Prozenten.

	Analyse I	Analyse II	Mittel
CO_2	1,94	1,95	1,94(5)
C_2H_4	20,14	20,22	20,18
CO	1,72	1,74	1,73
H	66,10	66,20	66,15
CH_4	10,05	9,89	9,97

Die Destillation über Magnesiumpulver wurde ein zweites Mal unter den genau gleichen Umständen separat durchgeführt, nachdem Rohr und Destillationskölbchen frisch beschickt worden waren. Der überaus hohe Wasserstoffgehalt des Gasgemenges hatte den Verdacht nahegelegt, daß der verwendete Alkohol nicht völlig frei von Wasser gewesen wäre; es wurde daher die größte Sorgfalt auf die Entwässerung des nun zur Verwendung kommenden Äthylalkohols gelegt. Die Annalyse des über gasgesättigtem Wasser aufgefangenen Gasgemenges ergab die folgenden Resultate.

Analyse I. verwendet	97,6 Cm.³ Gas.	
Kohlensäure absorbiert	1,3 „	entsprechend 1,33 %
Äthylen absorbiert	16,9 „	„ 17,31 „
Kohlenmonoxyd absorbiert	1,7 „	„ 1,74 „.

Bestimmung des Wasserstoffs:

Volumen vor der Okklusion	77,7 Cm.³	Volumen des Palladiumröhrchens 3 Cm.³, entspr. 0,62 Cm.³ Sauerstoff.
„ nach „ „	6,8 „	
Differenz	70,9 Cm.³	
davon ab	0,62 „	
Okkludierter Wasserstoff	70,28 Cm.³,	entsprechend 72,0 %.

Bestimmung des Methans:

Angewendetes Gasvolumen . .	4,4 Cm.³	
Gas und Wasserstoff	15,2 „	
Hiernach Wasserstoff	10,8 „	
Gas und Wasserstoff und Luft	93,6 „	
Hiernach Luft	78,4 „	entspr. 16,41 Cm.³ Sauerstoff.
Volumen nach der Explosion .	70,1 „	
Nach Absorption mit Kalilauge	66,6 „	
Volumabnahme (CO_2)	3,5 Cm.³,	entsprechend 3,5 Cm.³ CH_4 = 7,98 %.

Sauerstoff vor der Verbrennung vorhanden	16,41 Cm.³
„ zur Verbrennung des Wasserstoffs benötigt	5,4 „

Sauerstoff nach der Explosion vorhanden	3,7	Cm.³
„ zur Verbrennung des Methans verbraucht .	7,31	„
berechnet	7,0	„ .

Analyse II. verwendet	97,4 Cm.³	Gas.	
Kohlensäure absorbiert	1,3 „	entsprechend	1,33 %
Äthylen absorbiert	17,0 „	„	17,45 „
Kohlenoxyd absorbeirt	1,6 „	„	1,64 „ .

Bestimmung des Wasserstoffs:		
Volumen vor der Okklusion	77,5 Cm.³	Volumen des Palladiumröhrchens 3 Cm.³, entspr. 0,62 Cm.³ Sauerstoff.
„ nach „ „	6,9 „	
Differenz	70,6 Cm.³	
davon ab	0,62 „	
Okkludierter Wasserstoff	69,98 Cm.³,	entsprechend 71,84 %.

Bestimmung des Methans:		
Angewendetes Gasvolumen . .	5,3 Cm.³	
Gas und Wasserstoff	15,3 „	
Hiernach Wasserstoff	10,0 „	
Gas und Wasserstoff und Luft	97,6 „	
Hiernach Luft	82,3 „	entspr. 17,23 Cm.³ Sauerstoff.
Volumen nach der Explosion .	74,1 „	
Nach Absorption mit Kalilauge	70,0 „	
Volumabnahme (CO_2)	4,1 Cm.³,	entsprechend 4,1 Cm.³ CH_4 = 7,85 %.

Sauerstoff vor der Verbrennung vorhanden	17,23	Cm.³
„ zur Verbrennung des Wasserstoffs benötigt	5,0	„
„ nach der Explosion vorhanden	3,7	„
„ zur Verbrennung des Methans verbraucht .	8,53	„
berechnet	8,2	„ .

Analysenresultate zusammengefaßt in Prozenten.

	Analyse I	Analyse II	Mittel
CO_2	1,33	1,33	1,33
C_2H_4	17,31	17,45	17,38
CO	1,74	1,64	1,69
H	72,0	71,84	71,92
CH_4	7,98	7,85	7,91

Wie ein Blick auf die vorliegende Tabelle lehrt, hat der Wasserstoffgehalt auch beim zweiten Versuche keine Verminderung im wesentlichen erfahren. Im weiteren geht aber aus den Zahlen beider Tabellen die Unmöglichkeit hervor, den Zersetzungsprozeß, welchen der Äthylalkohol beim

Destillieren über erwärmtes Magnesiumpulver erleidet, einheitlich zu deuten. Jedenfalls laufen, analog wie bei der Destillation über erhitztes Aluminiumpulver, die zwei Zersetzungsprozesse parallel nebeneinander, der eine, welcher in der Spaltung des Alkoholmoleküls in Äthylen und Wasser besteht, und der zweite, der eine totale Zersetzung des Alkoholmoleküls in Methan, Kohlenmonoxyd und Wasserstoff zur Folge hat. Daneben erscheint aber auch ein Polymerisationsprozeß wirksam zu sein, der möglicherweise von einer energischen Wasserstoffabspaltung begleitet ist. Es ist nicht unwahrscheinlich, daß gerade das Äthylen diesem Prozesse unterliegt; Jahn weist in seiner Arbeit[1]) auf die Erfahrungen hin, welche er bei der Destillation von Propyl- und Butylalkoholen über Zinkstaub gewann, und die es ihm „im höchsten Grade wahrscheinlich" machen, daß das Äthylen, welches bei der Destillation über erwärmten Zinkstaub resultiert, polymerisiert wird.

Das Ergebnis der Versuche, in ihrer Reihenfolge kurz zusammengefaßt, besteht in folgendem:

I. Der Äthylalkohol zerfällt bei der Destillation über dunkelrot glühende Kohle völlig in Methan, Kohlenmonoxyd und Wasserstoff. Alle drei genannten Gase treten in gleichen Volumteilen auf, so daß der Zerfallsprozeß in der Gleichung $C_2H_6O = CH_4 + CO + H_2$ seinen Ausdruck findet.

II. Liegt die Temperatur der Kohle unter der dunklen Rotglut, dann ist der Zerfallsprozeß, welchen der Äthylalkohol erleidet, unmöglich durch eine oder mehrere einheitliche Gleichungen zu deuten. Namentlich steht einem derartigen Bemühen die relativ große Wasserstoffmenge sowie der geringe Gehalt an Kohlenmonoxyd im aufgesammelten Gasgemische im Wege. Als wichtigstes Ergebnis läßt jedoch dieser Zersetzungsprozeß das Auftreten von bedeutenden Mengen an Äthan erkennen. Nach allen Beobachtungen ist die Entstehung des Äthans einer primären Reduktion des Alkohols durch die Kohle zuzuschreiben, denn die Annahme einer sekundären Bildung des Äthans durch Polymerisations- und Kondensationserscheinungen anderer primär entstandener Zerfallsteile des Alkoholmoleküls erweist sich als nicht stichhaltig:

[1]) A. a. O.

1. durch das Fehlen solcher Zerfallsteile, welche unter dem Einflusse der Wärme zur Bildung von Äthan Veranlassung geben könnten, sowie

2. durch die Abwesenheit von Polymerisationsprodukten aliphatischer und cyklischer Natur, welche eine sekundäre Bildung des Äthans begleiten müßten.

Ebenso wird die Voraussetzung einer sekundären Bildung des Äthans aus Äthylen und Wasserstoff hinfällig, da dieser Bildungsprozeß, wie namentlich durch die Untersuchungen Berthelots festgestellt ist, Glühhitze erfordert.

III. Wird der Äthylalkohol über Aluminiumpulver getrieben, dessen Temperatur unter der dunklen Rotglut gelegen ist, dann zerfällt er glatt in Äthylen und Wasser, welch letzteres sekundär zu Wasserstoff reduzirt wird. Der Volumanteil des Wasserstoffs steht jedoch bedeutend hinter der Menge des Äthylens zurück, so daß auf eine unvollkommene Zersetzung des Wassers geschlossen werden muß. Der geringe Wasserstoffgehalt läßt — wie im betreffenden Abschnitt des Näheren erläutert ist — die Annahme einer vorhergehenden Reduktion des Äthylalkohols zu Äthan und eine nachherige Abspaltung von Wasserstoff aus diesem Paraffin als unberechtigt erscheinen.

IV. Eine Erhöhung der Temperatur des Alumiumpulvers bis zur dunklen Rotglut hat zur Folge, daß nunmehr der Zerfall des Äthylalkohols als ein kombinierter Prozeß aufgefaßt werden muß, indem die Spaltung des Alkoholmoleküls in Methan, Kohlenmonoxyd und Wasserstoff gleichzeitig mit dem Zerfall in Äthylen und Wasser parallel verläuft.

V. Eine Steigerung der Temperatur des Aluminiumpulvers auf helle Rotglut hat zur Wirkung, daß der totale Zerfall des Alkoholmoleküls in Methan, Kohlenmonoxyd und Wasserstoff bedeutend stärker gegenüber der Spaltung in Äthylen und Wasser hervortritt.

VI. Die Erhöhung der Temperatur des Aluminiumpulvers auf Gelbglut begünstigt das Hervortreten der Spaltung in Methan, Kohlenmonoxyd und Wasserstoff in noch weit stärkerem Maße. Gleichzeitig geht ein energischer Reduktionsprozeß des Kohlenmonoxyds im statu nascendi durch das Aluminium vor sich, während der relativ geringe Volumanteil des Wasser-

stoffs am aufgesammelten Gasgemenge zur Annahme einer unvollständigen Zersetzung des sekundär entstandenen Wassers trotz der hohen Temperatur nötigt.

VII. Der Zersetzungsprozeß, welchen der Äthylalkohol bei der Destillation über Magnesiumpulver erleidet, dessen Temperatur unter der dunklen Rotglut gelegen ist, läßt sich kaum einheitlich deuten. Jedenfalls laufen analog wie bei der Destillation über erhitztes Aluminiumpulver zweierlei Arten von Zerfallsprozessen neben einander. Bemerkenswert ist die bedeutende Menge an Wasserstoff, welche hierbei auftritt.

Fassen wir die sämtlichen unternommenen Versuche von einem einheitlichen Gesichtspunkte ins Auge, so ergibt sich als ihr hervorstechendes Merkmal, daß der Äthylalkohol im Großen und Ganzen zu zweierlei Arten von Spaltungsprozessen geneigt ist, das eine Mal zur Spaltung in Äthylen und Wasser, das andere Mal zur völligen Dekomposition in Methan, Kohlenmonoxyd und Wasserstoff. Dazwischen steht die Reduzierbarkeit zu Äthan, die aber nur in einem einzigen Falle ein positives Resultat aufwies, als der Äthylalkohol über nicht zur dunklen Rotglut erwärmte Kohle geleitet wurde, aber auch unter diesen Umständen nicht frei von allen Nebenreaktionen verlief. Der Kohlenstoff reduziert demnach bei einer Temperatur, die nicht zur dunklen Rotglut reicht, den Äthylalkohol zu Äthan, während gleichzeitig der erste der beiden Zerfallsprozesse: die Spaltung in Äthylen und Wasser sich vollzieht. Völlig anders liegen die Verhältnisse, wenn der Kohlenstoff auf dunkle Rotglut gebracht ist; dann spielt sich der zweite der beiden Zersetzungsprozesse: der völlige Zerfall in Methan, Kohlenmonoxyd und Wasserstoff einzig und allein und mit aller Klarheit ab. Über dem Aluminium laufen schon bei einer Temperatur, welche unter der dunklen Rotglut gelegen ist, beide Zerfallsprozesse neben einander, und mit der Erhöhung der Temperatur scheint der zweite, welcher der intensivere genannt werden muß, über den ersten, die Spaltung in Äthylen und Wasser, in steigendem Maße die Oberhand zu gewinnen. In analoger Weise zersetzt sich der Äthylalkohol gleichzeitig nach beiden Zerfallsprozessen bei der Destillation über erwärmtes Magnesium-

pulver. Zieht man in den Kreis dieser Beobachtungen außerdem die Untersuchungen Jahns[1]), nach denen bekanntlich der Äthylalkohol über Zinkstaub glatt in Äthylen und Wasser zerfällt, wenn die Temperatur die dunkle Rotglut nicht erreicht, und erst bei dunkler Rotglut ebenso glatt in Methan, Kohlenmonoxyd und Wasserstoff sich spaltet, so wird es klar, daß der Äthylalkohol die Art seiner Zerlegung nicht nur mit der Temperatur, sondern auch mit der Substanz wechselt, über welche er hinwegdestilliert, daß somit dem Kohlenstoff, sowie dem Aluminium, dem Magnesium und dem Zink ganz spezifische Wirkungen mit Bezug auf die Zersetzung des Äthylalkohols zugesellt werden müssen. Gegenüber dieser specifischen, zersetzenden Wirkung scheint der Einfluß der Wärme auf den Gang des Prozesses ziemlich in den Hintergrund zu treten. Denn bei Anwendung von Kohle oder Zink beispielsweise genügt die dunkle Rotglut, um eine völlige Spaltung des Alkoholmoleküls hervorzurufen, während bei Anwendung von Aluminium die analoge Temperatur und selbst die Gelbglut nicht hinreicht, um den totalen Zerfall des Alkoholmoleküls in Methan, Kohlenmonoxyd und Wasserstoff zu bewirken; die teilweise Spaltung in Äthylen und Wasser bleibt unter allen Umständen aufrecht.

Schließlich sei noch ein Punkt berührt, auf welchen Jahn[2]) in den Schlußfolgerungen aus seinen Versuchen hinweist. Es ist die exzeptionelle Stellung des Methylalkohols gegenüber den höher konstituierten Alkoholen. Der Methylalkohol zerfällt nach den Jahnschen Versuchen über Zink schon unterhalb der dunklen Rotglut in Kohlenmonoxyd und Wasserstoff, während vom Äthylalkohol aufwärts mindestens die dunkle Rotglut von nöten ist, um den analogen Zerfallsprozeß durchzuführen. Jahn erblickt den Grund für dieses exzeptionelle Verhalten des Methylalkohols in dem festeren Gefüge, welchen die kettenförmig aneinander haftende Verbindung von mindestens zwei Kohlenstoffatomen dem Alkoholmoleküle verleiht. Die exzeptionelle Stellung des Methylalkohols in Bezug auf seine Reduzierbarkeit zu Methan, die zwar nur in geringem Grade über nicht dunkelrot

[1]) A. a. O. [2]) A. a. O.

glühendem Zinkstaub sich bemerkbar macht, ist nun mit der Abspaltung des Sauerstoffs aus dem Äthylalkohol durch erwärmte Kohle unter Bildung von Äthan beseitigt. Unter dem Gesichtswinkel der vorhin dargelegten Ergebnisse über die spezifische Wirkung der einzelnen Metalle und des Kohlenstoffs auf den Zerfall des Äthylalkohols, und der Jahnschen Konklusionen über die Ausnahmestellung des Methylalkohols mit Bezug auf den geringen Widerstand, welchen er seiner völligen Zersetzung schon bei relativ niedriger Temperatur entgegensetzt, wird es nun von Interesse sein, auch dieses niederste Glied der Alkoholreihe, sowie die höheren Glieder den gleichen Zersetzungsprozessen zu unterziehen, wie sie mit dem Äthylalkohol vorgenommen wurden. Die Versuche hierzu sind bereits im Gange und soll über deren Ergebnis nächsthin berichtet werden.

Zum Schlusse erübrigt mir die angenehme Pflicht, Herrn Prof. Dr. Habermann für das wohlwollende Interesse bestens zu danken, mit welchem er das Fortschreiten der vorliegenden Arbeit begleitete.

Zur Geschichte des Fenchens.

Eine Antwort an Herrn Wallach;

von

J. Kondakow.

Herr Wallach brachte in einem Hefte dieses Journals[1]) unter dem Titel: „Zur Geschichte des Fenchens, eine Antwort an Herrn Kondakow“ eine Veröffentlichung, welche mich zwingt, Folgendes auszusprechen.

Zuerst erlaube ich mir zu behaupten, daß die Isomerisation sekundärer hydroaromatischer Alkohole von mir gefunden worden ist; kein anderer, auch nicht Wallach, hat sich vor meinen Untersuchungen mit dieser Frage beschäftigt. Folglich konnte ich nach in der Wissenschaft festgesetzten Gewohnheiten mich nicht nur mit der weiteren Ausarbeitung dieser Frage befassen, sondern ich brauchte mir keinerlei Zwang in der Wahl des Materials aufzulegen, auch nicht irgend jemandes Erlaubnis dazu einzuholen, da schon rechtzeitig über die Entdeckung eine gedruckte Mitteilung gemacht und der Weg zur weiteren Ausführung bezeichnet war.

Die Tatsachen, welche von mir gefunden, sind, wie ich glaube, nicht ohne weitere wissenschaftliche Bedeutung, sie wurden aber in der ersten Zeit, nachdem sie im Druck erschienen waren, so wenig berücksichtigt, daß sogar Forscher auf dem Terpengebiet damit nicht rechneten. So hat Wallach in seinen Abhandlungen, welche nach meinen ersten Untersuchungen erschienen, nach wie vor das Fenchylchlorid und Chlorwasserstofffenchen für echte Derivate des sekundären Fenchylalkohols[2]) und das Fenchen als seinen direkten Abkömmling angesehen, dabei sie als „verschiedene Chloride und verschiedene Fenchene“ sie als stereoisomer unterscheidend, wie es Wallach in seiner Antwort jetzt selbst bestätigt,

[1]) Dies. Journ. [2] **65**, 586 (1902).

[2]) Ann. Chem. **302**, 382 (1898).

jedoch aber, wie wir es weiter unten sehen werden, mit Abweichungen. Als aber von mir und Lutschinin[1]) bewiesen war, daß das sogenannte Fenchylchlorid aus einem Gemenge von sekundären mit tertiären Chloriden besteht, die Fenchene als Derivate dieser beiden Chloride erkannt und für sie die richtige Formel abgeleitet wurde, da änderte Wallach seine frühere Anschauung und gab ihnen denselben Bau, welchen wir ihnen gegeben hatten, wobei er in seiner, ein halbes Jahr nach der unserigen erschienenen Mitteilung mit keinem Worte unsere Arbeit erwähnt. Auf diese Tatsache die Aufmerksamkeit der Forscher zu lenken, hielt ich in meiner letzten Arbeit[2]) für notwendig; ich sagte, daß in der Mitteilung von Wallach, welche später erschien,

„ein halbes Jahr nach unseren Untersuchungen genau dasselbe behandelt wird, sowohl über das Fenchylchlorid, als auch das Fenchen, wie in unserer Veröffentlichung, ohne Hinweis auf unsere Arbeit, als ob sie gar nicht vorhanden sei."

Wallach hielt diese meine Worte für eine Plagiatbeschuldigung und behauptet das Entgegengesetzte von dem von mir Gesagten.

Aus meinen oben angeführten Worten, ist, wie ich glaube, eine Plagiatbeschuldigung nicht zu ersehen, da in ihnen nur die von Wallach geübte Art, fremde Arbeiten nicht zu zitieren, angegeben wird. Nach dem Zugeständnis von Wallach zitiert er sie erstens darum nicht, weil unsere (d. h. Wallachs) Arbeiten längst vor Erscheinen der Abhandlung von Kondakow fertiggestellt waren, zweitens aus dem Wunsche, einem Meinungsaustausch mit mir aus dem Wege zu gehen, indem er erwähnt, daß Kondakow auch begonnen hat[3]), mit dem Fenchylchlorid und Fenchen zu arbeiten, ohne vorher davon Herrn Wallach benachrichtigt zu haben.

Als Antwort auf diese eigenartige Ausführung von Wallach kann ich nur raten, in dieser Beziehung ein Beispiel an anderen zu nehmen, welche sich verpflichtet sehen, sogar solche Arbeiten anzuführen, die während des Druckes und nicht

[1]) Dies. Journ. [2] 62, 1 (1900).
[2]) Das. [2] 65, 201 (1902).
[3]) Richtiger: schon gedruckt.

nur während des Zusammenstellens ihrer Arbeit erschienen sind und nicht fremde Arbeiten ignorieren, um einer etwaigen Diskussion aus dem Wege zu gehen.

Noch weniger überzeugend und noch hinfälliger ist der Versuch von Wallach, mir etwas gleiches zuzuschreiben:

„Mit etwas größerem Recht würde ich wohl sagen dürfen, daß Herr Kondakow in seiner ersten, im Juli erschienenen Arbeit über Fenchylchlorid und Fenchen genau dasselbe behandelt, was ich 1898 (s. o.) und früher mitgeteilt habe."

Zur Bestätigung dieser Worte beruft sich Wallach auf die Zeitfolge seiner Arbeiten über das Fenchen von 1895—1898, darauf, wann die Dissertation von Neumann, welche eine Fortsetzung der oben angeführten „nicht abgeschlossenen" Arbeit Wallachs enthält, erschien; sie wurde im Mai 1898 begonnen, im Anfange d. J. 1900 beendet und am 9. Juli 1900 verteidigt. Dieses alles mit der Zeit, in welcher meine Arbeit erschien, vergleichend, behauptet er, weil die Arbeiten von Kondakow und Lutschinin über das Fenchylchlorid und Fenchen in dem am 31. Juli ausgegebenen Heft d. Journ. f. pr. Ch. erschienen ist, obgleich sie am 13. Mai 1900 eingesandt war, so erschien sie nicht nur später als die Dissertation von Neumann, sondern sogar auch später als die Abhandlung von Wallach selbst, welche in Liebigs Annalen 315, 273 (1901) ein halbes Jahr nach unserer Mitteilung erschienen ist, da diese doch einen Auszug (?!) aus der Dissertation von Neumann vorstellt.

Tatsächlich verhält sich diese Angelegenheit in ihrer Zeitfolge wesentlich anders, als sie Wallach darstellt. In Wallachs sämtlichen Angaben vom Jahre 1895—1900 befindet sich nicht ein Wort darüber gesagt, daß das Fenchylchlorid ein Gemenge von sekundärem und tertiärem Chlorid vorstellt und daß die Fenchene Derivate dieses Chloridgemenges sind, was die Hauptsache in der ganzen Angelegenheit ist. In seinen Abhandlungen von 1895—1900 betrachtet Wallach diese Verbindungen als stereoisomere, wie es durch Zitat aus jenen Abhandlungen in meiner vorhergegangenen Mitteilung exakt bewiesen ist[1]), dieses anzuer-

[1]) Dies. Journ. [2] 65, 212 (1902).

kennen, sieht sich Wallach jetzt selbst gezwungen. In der Dissertation von Neumann werden der Fenchyl- und Isofenchylalkohol als stereoisomere sekundäre Alkohole betrachtet (S. 52—55) und die Fenchene, mit Ausnahme eines einzigen, wie wir weiter unten sehen werden, als ihnen entsprechende isomere Kohlenwasserstoffe angesehen.

Es ist daraus klar, daß das von Kondakow und seinen Mitarbeitern über die Isomerisation sekundärer hydroaromatischer Alkohole, im besonderen des Fenchylalkohols Ermittelte, von Wallach und von Neumann nicht nur nicht festgestellt, sondern auch nicht vorausgesehen worden ist.

Was die chronologische Ausführung von Wallach anbelangt, so deckt sie sich nicht mit der Tatsache, da er sie mit dem Erscheinen meiner Arbeit über die Fenchylderivate beginnt, während er mit dem Jahre 1895 beginnen müßte, wo ich die Umwandlung des sekundären Menthylalkohols unter der Einwirkung der Phosphorhaloidverbindungen und Haloidwasserstoffsäuren zu Haloidanhydriden des tertiären Menthols feststellte, eine richtige Erklärung dieser Tatsache gab, und solch eine Schlußfolgerung machte, daß daraus folgt, „... auch für andere ähnliche Fälle statt sekundäre, tertiäre Produkte“ zu erwarten.[1]) Unter diese Verallgemeinerung mußte jeder andere sekundäre hydroaromatische Alkohol, folglich auch der Fenchylalkohol gebracht werden.[2]) Weiter wurden von mir Mitte des Jahres 1899 bei den Untersuchungen des Carvomenthols[3]) Tatsachen erhalten, die in den kleinsten Einzelheiten den Ergebnissen ähnlich waren, wie sie beim Menthol gefunden wurden; dabei wurde folgender Schluß gezogen, daß sich dem

„nicht nur alle sekundären hydroaromatischen Alkohole der gesättigten, sondern wahrscheinlich auch der ungesättigten Reihe mit der Äthylengruppierung CHR—CH(OH)— unterordnen, d. h. bei Alkoholen, bei welchen neben der sekundären Alkoholgruppe sich noch eine Methylengruppe befindet, in welcher ein Wasserstoffatom durch irgend ein Radikal ersetzt ist. Nach dieser Regel ist zu erwarten, daß der Fenchylalkohol, wenn die Formel, welche Wallach ihm zuschreibt,

[1]) Ber. 28, 1621 (1895).

[2]) Diese Verallgemeinerung war vor dem Erscheinen der Arbeit von Brickner und Wagner gemacht.

[3]) Dies. Journ. [2] 60, 257 (1899).

richtig ist, sich ähnlich dem Menthol und Carvomenthol isomerisieren muß.

Daher müssen das Fenchylchlorid und das Chlorwasserstofffenchen, welche von Wallach erhalten wurden, ebenso auch ihre anderen Halogenderivate identisch sein und dem tertiären Fenchylalkohol entsprechen. Die Untersuchungen über diese Verbindungen sind schon in meinem Laboratorium begonnen."

Die Schlüsse sind ein ganzes Jahr vor dem Erscheinen der Dissertation von Neumann und $1^1/_2$ Jahre vor dem Erscheinen des Auszuges aus derselben in Liebigs Annalen (von Wallach) gegeben worden. Wallach war dadurch, wie in der Wissenschaft üblich, bekannt gegeben, daß in unserem Laboratorium die Untersuchungen mit den Fenchylderivaten begonnen sind, und gleichzeitig waren die zu erwartenden Erfolge angeführt. Man kann nicht umhin, sich zu wundern, warum Wallach diese Prognose weder in seinen Arbeiten, da dieselben nach meiner erschienen sind, und Neumann in seiner Dissertation, noch Wallach in seiner Antwort anführt. Kann hiernach Wallach noch von einem Eindringen meinerseits in sein Arbeitsgebiet reden?

Ein Jahr darauf waren wir mit Lutschinin[1]), ohne über Fabriksunterstützung und viele hilfsbereite Hände[2]) wie Wallach zu verfügen, imstande, die Fenchylderivate zu erklären und unbestreitbare Tatsachen zu geben, welche die vor einem Jahre gemachte Voraussetzung bestätigten.

Eben diese Arbeit erschien ein halbes Jahr vor der 55. Abhandlung Wallachs in den Annalen und früher als die Dissertation von Neumann, weil unsere am 26. Mai und Neumanns Arbeit am 9. Juli 1900 veröffentlicht ist; aus irgend welchem Grunde hielt es Wallach für notwendig, unsere Mitteilung nicht einmal als gleichzeitig mit der Dissertation von

---

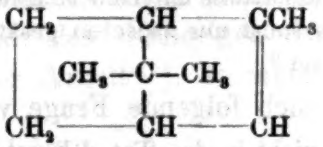
[1]) Dies. Journ. [2] 62, 1 (1900).

[2]) Der Ausdruck von Herrn Wallach „mit nicht geringem Aufwand von Mühe und auch Kosten eine größere Menge Fenchen nach verschiedenen Methoden bereitet" (d. J. [2] 65, 587) klingt etwas sonderbar, wenn wir aus der Dissertation von Neumann (S. 37) und Ann. Chem. 315, 380 erfahren, daß von 8 verschiedenen Fenchenpräparaten nur 3 in Wallachs Laboratorium, von den übrigen fünf 2 bei Schimmel u. Co. von Herrn Helle, eines bei Merck und 2 bei Fritsche und Co. bereitet worden sind.

Neumann, sondern als später (?!) erschienen zu betrachten. Schließlich übergeht Wallach in seiner Antwort auch meine Bemerkung, welche gleichfalls vor seiner Abhandlung in der Chem. Zeit. 1901, 25, Nr. 13 veröffentlicht ist.

Nach diesen Berichtigungen in der Zeitfolge von Wallach wird wohl kaum jemand, außer ihm selbst, sich entschließen zu behaupten, daß meine oben zitierte Bemerkung in irgend welcher Beziehung unrichtig ist, und daß in meinen Arbeiten mit Lutschinin „genau dasselbe über Fenchylchlorid" behandelt wird wie bei Wallach (?!), (ist es nicht gerade umgekehrt?) und daß die Dissertation von Neumann früher als die Arbeit von K. u. L. erschienen, irgend etwas Gleiches über Fenchylchlorid enthält, wie in der Arbeit von Kondakow.

Wenn daher in der Arbeitsrichtung des Herrn Wallach mit dem Fenchylchlorid nichts Gemeinsames mit meiner ist und wenn Wallach vor und nach dem Erscheinen unserer Untersuchungen über die Isomerisation sekundärer hydroaromatischer Alkohole zu tertiären, im Gegensatz zu jener Behauptung, zweifellos keinerlei richtige Vorstellung über die Zusammensetzung und Konstitution des Fenchylchlorids besaß, so fragt es sich: konnte er auch eine richtige Anschauung über den Bau des Fenchens haben? Mir scheint es, daß die Verneinung dieser Frage ganz von selbst folgt. In der Tat, wie ich es schon in der vorhergegangenen Abhandlung durch eine Reihe Zitate aus der Mitteilung von Wallach bewiesen habe und jetzt kategorisch behaupte, erkannte Wallach nur ein Fenchen von der Konstitution:



als direktes Derivat des sekundären Fenchylalkohols an; die mögliche Gegenwart anderer Isomere im Rohfenchen — nicht weniger als 80 % — im besonderen aber das Isomere mit einer Doppelbindung in der Seitenkette, welches dem tertiären Fenchylalkohol entspricht, negiert er mit einer ganzen Reihe von Ausführungen vollständig, ungeachtet der Tatsachen, welche er bei der Oxydation des Fenchens erhalten hatte, und welche gerade dieses bestätigten. Die erneuete Untersuchung

(1898) der Fenchene von Wallach und Neumann zur Kontrolle der Verallgemeinerung aufnehmend, „daß Äthylenbindungen bei stereoisomeren Substanzen unter dem Einfluß von Permanganat mit ganz verschiedener Leichtigkeit gelöst werden können“ [1]), gelangten sie zur Widerlegung dieser „wichtigen Tatsache“, ohne dabei etwas Positiveres für die Aufklärung der Konstitution der Fenchene zu geben; dieses zwang Wallach und Neumann zuzugeben, daß die Gegenwart eines neuen Fenchens, chemisch isomer mit dem ersteren aber durchaus in der Konstitution nicht gleich, möglich sei, wie wir es weiter unten sehen werden.

Zu einer richtigen Annahme über die Konstitution der Fenchene konnte folglich Wallach nur kommen und kam auch darauf nach dem Erscheinen meiner mit Lutschinin ausgeführten Untersuchung, durch welche der Bau der Fenchene festgestellt wurde. Wallach versuchte in seiner an mich gerichteten Antwort, auch dieses zu bestreiten und behauptete, dass er, obgleich die von ihm beim Studium über die Konstitution des Fenchens im Jahre 1898 „in erster Linie auf sterische Isomerie zurückzuführen gesucht“, aber daß er „ohne selbstverständlich die Möglichkeit des Auftretens chemischer Isomerie aus dem Auge zu verlieren“, wobei er zur Bekräftigung dieser Behauptung auf folgendes [2]) hinweist:

„Nur eine Tatsache scheint gegen physikalische und für chemische Isomerie zu sprechen: das ist das völlig verschiedene Verhalten von rechts- und links-Fenchen gegen Permanganat.“

Folgenden Passus lässt er aus:

„Beide Kohlenwasserstoffe unterscheiden sich diesem Reagens gegenüber so, wie man es sonst nur zwischen gesättigter und ungesättigter Verbindung beobachtet.“

Wallach legt sich folgende Frage vor:

„Konnte nun nicht in der Tat d-Fenchen eine Äthylenbindung enthalten und das beständigere l-Fenchen etwa einen leicht sprengbaren Tri- oder Tetramethylenring?“ [3])

„Ich schalte hier nicht ein „erstes“ und nicht ein „letztes“ Beispiel dafür ein, mit welcher Gewissenhaftigkeit Herr

---

[1]) Ann. Chem. **302**, 387 (1898).
[2]) Ann. Chem. **302**, 386 (1898).
[3]) Dieser Gedanke ist in Neumanns Dissertation durchgeführt.

Wallach zitiert." Anstatt die Fortsetzung des Zitates, auf welcher das Wesentliche beruht, zu geben, beschneidet es Wallach an dieser Stelle und kommentiert, daß „die bis dahin charakterisierten Fenchene als physikalisch verschiedene Modifikationen eines Kohlenwasserstoffs aufzufassen seien „auf Grund des bisherigen Beobachtungsmaterials" und dabei auf Grund einer „nicht abgeschlossenen Arbeit"." Zur Wiederherstellung der Wahrheit erlaube ich mir hier die Fortsetzung des Zitates anzuführen, welche eine Antwort auf die von Wallach gestellte Frage gibt.

„Dagegen spricht in erster Linie das refraktrometrische Verhalten [1]), nach welchem auch das l-Fenchen als ungesättigte Verbindung erscheint. Ferner ist zu berücksichtigen, daß rechts-Fenchen bei der Behandlung mit Säuren in links-Fenchen übergeht und die Verschiebung des ungesättigten Kohlenwasserstoffs in den gesättigten unter diesen Bedingungen wenig Wahrscheinlichkeit hat. Endlich aber würde man auch bei dem Bestehen von Beziehungen letzt gedachter Art es nicht zu erwarten haben, daß nach zwei Kohlenwasserstoffen mit ganz verschiedenen Bindungsverhältnissen bei der Oxydation mit Permanganat in der Kälte zwei stereoisomere Säuren sich bildeten. Man ist demnach auf Grund des bisherigen Beobachtungsmaterials genötigt anzunehmen, daß d- und l-Fenchen auch nur physikalisch verschiedene Modifikationen eines Kohlenwasserstoffs mit einer Äthylenbindung sind."

In dem oben angeführten Zitate, nicht in der von Wallach gegebenen Form, ist es klar, daß ich recht hatte zu behaupten, daß Wallach die Möglichkeit einer Gegenwart von chemischen Isomeren im Rotfenchen überhaupt ausschloß und im besonderen im Fenchen mit der Doppelbindung in der Seitenkette. Da aber Wallach geneigt scheint, diesen Fehler dadurch zu rechtfertigen, daß er solche Schlüsse zu geben gedachte „auf Grund des bisherigen Beobachtungsmaterials nicht abgeschlossener Arbeit" [2]), so müßte man glauben, daß

---

[1]) Ann. Chem. 300, 313 (1898).

[2]) Hier auf die unbeendete Arbeit sich berufend, deutet Wallach augenscheinlich darauf hin, daß ich in sein Gebiet eingedrungen sei. Diese Anschauung ist ebenso wenig stichhaltig, wie wenn Wallach auch als Übergriff in sein Untersuchungsgebiet die Arbeiten von Baeyer, Bredt, Wagner, Semmler, Tiemann, Bouchardat u. a. betrachten würde, welche die wesentlichsten Fragen über den Bau der Terpene überhaupt entschieden haben und die Arbeiten von Bertram, Marsch, Gardner u. a., welche nicht wenig zur Aufklärung der Fenchylderivate

die Aufklärung dieser Frage Wallach und Neumann in der Dissertation, „jener abgeschlossenen Arbeit" geben werden. Aber leider ist in dieser Dissertation, welche ein ganzes Jahr nach unserer Voraussagung erschien, auch nicht der leiseste Hinweis auf ein Isomeres mit einer Doppelbindung im Rohfenchen zu finden, wobei aus diesem Isomeren fast das ganze Rohfenchen besteht. Dieses Isomere entspricht dem tertiärem Alkohol und sein richtiger Bau ist zuerst von mir konstatiert worden.

In der Dissertation von Neumann (55) wird das Fenchylchlorid aus dem Fenchylalkohol als Gemisch stereoisomerer sekundärer Chloride betrachtet, nicht aber als ein Gemenge des sekundären mit dem tertiären, und die Fenchene wie Derivate als stereoisomere Alkohole, ungeachtet unserer Voraussetzung über die Konstitution des Fenchylchlorids, welche in der Literatur vorhanden war und auf welche Bertram und Helle hinwiesen.[1])

Folglich ist auch die Ausführung von Wallach durchaus nicht richtig, daß in der beendeten Arbeit von ihm und Neumann auf die Gegenwart eines chemisch Isomeren und einen Isomeren mit der Doppelbindung in der Seitenkette, welches dem tertiärem Alkohol entspricht, im Fenchen hingewiesen ist. Ungeachtet dessen behauptet Wallach in seiner letzten Abhandlung[2]), und besteht jetzt in seiner Antwort darauf, daß er früher die Konstitution des Isomeren mit der Doppelbindung in der Seitenkette $C_8H_{14}:C{=}CH_2$, welches dem tertiärem Alkohol entspricht, abgeleitet habe, als Beweis auf das Zitat hinweisend. In Angelegenheit dieses Hinweises ist von mir schon bemerkt worden: „In diesem Zitat wird gerade das Gegen-

---

beigetragen haben, gerade sie erschienen, als Wallach seine Veröffentlichung machte. Solche Hinweise sind auch schon dadurch hinfällig, daß meine Methoden zur Untersuchung über den Bau der Fenchylderivate nichts Gemeinsames mit denen von Wallach haben; diese Hinweise sind nur durch die Tatsache hervorgerufen worden, welche von uns gefunden worden sind und welche die schon festgesetzte Anschauung von Wallach vom Grunde aus umänderten.

[1]) Dies. Journ. [2] 61, 299 (1900).

[2]) Ann. Chem. 315, 294 (1902).

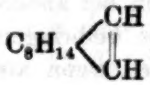
[3]) Ann. Chem. 300, 320 (1898).

teil behauptet."[1]) Diese meine Bemerkung hält jetzt Wallach für unrichtig und führt dieses Zitat als Beweis seines Rechtes an.

„Die Oxyfenchensäure ist ebenfalls eine α-Oxysäure. Eine solche würde sich durchsichtiger aus einem Fenchen ableiten lassen, dem die Gruppierung $C_8H_{14} : C : CH_2$ zukäme."

Dabei läßt er jedoch die wesentliche, alles aufklärende Fortsetzung aus.

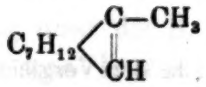
„Falls Fenchen ohne Umlagerung aus Fenchylchlorid entsteht (und eine solche anzunehmen ist einstweilen keine Veranlassung), würde dann aber für Fenchylalkohol lediglich die Formel $C_8H_{14} : C(OH)CH_3$ oder $C_8H_{14} : CHCH_2(OH)$ möglich sein, die beide völlig ausgeschlossen sind, da ja Fenchylalkohol ein sekundärer Alkohol ist. Eine zweite Möglichkeit wäre, das Fenchen aufzufassen als



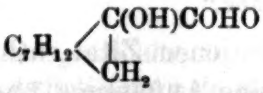
dann könnte sich bei der Oxydation zunächst ein Ortho-Keton bilden."

da es sich bei der Oxydation nicht bildet und anderseits die Konstitution des Fenchons nicht eine derartige Konstitution des Fenchens gestattet, sei „auch die Annahme von der Hand zu weisen".

„Nimmt man nun, wie es oben geschehen ist, für das Fenchen die Formel



an, so müßte die Oxydation bei dem CH_3 unter gleichzeitiger Sprengung der Doppelbindung und Wasseraufnahme einsetzen.[3]) In diesem Falle müßte die α-Oxysäure



entstehen, bei deren weiterer Oxydation sich das Keton bilden würde."

Wenn man die Bedeutung des Zitats in Betracht zieht mit dem aus der späteren Abhandlung von Wallach und sie darauf vergleicht mit dem, was in der Dissertation von Neumann vorhanden ist, in welcher auch kein Gedanke an das Fenchen mit der Doppelbindung in der Seitenkette zu finden ist, so

[1]) Dies. Journ. [2] **65**, 221 (1902).

[2]) Ann. Chem. **302**, 385—386 (1898).

[3]) Dieses Beispiel illustriert ausgezeichnet das Nichtverstehen der Oxydationsreaktion mit Permanganat.

kann an der Richtigkeit meines Hinweises darauf, daß Wallach bis zur letzten Zeit den Gedanken an ein Fenchen von dieser Konstitution nicht aufkommen ließ, auch nicht der geringste Zweifel sein, folglich sind meine Worte, daß Wallach „ganz die Möglichkeit von chemischen Isomeren in diesem Kohlenwasserstoff negiert" absolut richtig. Im übrigen wird dies durch die eigenen Worte von Wallach selbst bestätigt, welche aus der Abhandlung genommen sind, die nach der unseren erschien:[1])

„Früher habe ich die Annahme der Bildung eines solchen Kohlenwasserstoffs mit semicyklischer Methylenbindung da, wo die Entstehung einer Doppelbindung innerhalb des Kohlenwasserstoffringes möglich erschien, als wenig wahrscheinlich geglaubt verwerfen zu müssen. Nachdem ich aber inzwischen bei anderer Gelegenheit den experimentellen (?) Beweis dafür habe beibringen können, daß die Entstehung gerade dieser Bindung, auch wenn andere Möglichkeiten vorhanden sind, unter Umständen sogar bevorzugt wird[2]), liegt nicht nur kein Grund mehr vor, jene Formel für das d-l-Fenchen auszuschliessen, . . ."

oder durch die Bestätigung von Wallach, durch die Erklärung der bei der Oxydation erhaltenen Tatsache „stellte bei der Gelegenheit eine Formel wieder mehr in den Vordergrund, die ich früher zwar schon in Betracht gezogen hatte, aus bestimmten Gründen aber seiner Zeit für wenig wahrscheinlich hiel"[3]) oder weiter

„aber diese Erklärung (d. h. der Vergleich mit Nopinsäure) hat doch etwas Gezwungenes; viel besser würde sich die Bildung der Oxysäure aus einem Kohlenwasserstoff $-\underset{|}{C}=CH_2$ ableiten lassen, wie ich a. a. O. schon hervorgehoben habe."

Der Hinweis auf in jenem Zitat enthaltenen experimentellen Ergebnisse, welche seine Auffassung über die Konstitution der Fenchene bestätigen sollen, bezeichnete ich mit dem Fragezeichen, erstens darum, weil die Abhandlung, auf die Wallach hinweist, später als unsere im Druck erschienen ist; zweitens haben die dort angeführten experimentellen Ergebnisse gar keine Beziehung zu der Konstitution der Fenchene, da in der Suberylessigsäure durch die Synthese selbst die Lage des Hydroxyls

---

[1]) Ann. Chem. **315**, 299 (1902).
[2]) Ann. Chem. **314**, 159—160.
Dies. Journ. [2] **65**, 590 (1902).

beim tertiären Kohlenstoff bestimmt wird; die Gegenwart des tertiären Chlorids im Fenchylchlorid mußte bewiesen werden, was, so weit uns bekannt ist, von Wallach weder vor uns noch nach uns versucht oder beabsichtigt worden ist. Daher hat Wallach nicht nur nicht bewiesen, daß das Fenchylchlorid ein Gemenge von sekundären und tertiären Chloriden ist, sondern er hat auch Fenchene als Stereoisomere betrachtet, bei denen die Gegenwart des Isomeren mit einer Doppelbindung in der Seitenkette ausgeschlossen. Folglich konnte er auch nicht die Isomerisation des einen Fenchens in das andere voraussagen oder voraussehen, da dieses erst nach meinen Untersuchungen möglich war, obgleich er sich entschließt zu behaupten, daß dieser Fall ein besonderer Fall der von ihm vorausgesehenen Isomerisation in den Terpenkohlenwasserstoffen ist, „vor 11 Jahren von mir (ihm) darüber gesagt.“[1]) Es ist nicht überflüssig, daran zu erinnern, daß schon im Jahre 1880, d. h. als Wallach noch nicht mit den Terpenen zu arbeiten begonnen hatte, Flawitzky[2]) in seiner bekannten Monographie der Terpene nicht nur die „Bindungsverschiebung“ in den Terpenkohlenwasserstoffen vorausgesehen, sondern auch richtig erklärt hat.

Weiter betont Wallach, den Weg betrachtend, der ihn und uns zur Entscheidung über die Konstitution der Fenchene führte, daß Kondakow und Lutschinin sich stützen „auf Spekulationen über die Konstitution des Fenchylchlorids und Fenchens“ auf Grund der von mir (Wallach) angenommenen Fenchon-Formel“ oder:

„Herr Kondakow hat nun gleichfalls, wie gesagt, unter Benutzung meiner Fenchonformel Konstitutionsformeln für das Fenchen entwickelt und kommt dabei natürlich zu denselben Möglichkeiten.“

Als ob Wallach die Konstitution dieser Verbindungen auch nicht auf bewiesene Methoden entwickelte, wie es klar aus folgenden Worten ersichtlich ist:

„Aber er (Kondakow) kann seine Annahme nicht, wie ich (Wallach) es tue, auf das Verhalten bei der Oxydation stützen, denn

---

[1]) Ber. Ber. 24, 1543 (1891).

[2]) „Über die Eigenschaften der Terpene und ihr gegenseitiges Verhalten“. Kasan 1880. S. 158—178.

derartige Versuche oder andere[1]), welche wirklich die Konstitutionsfrage entscheiden können, hat Herr Kondakow ja überhaupt garnicht ausgeführt! Hingegen erregt es ihn augenscheinlich sehr, in meiner Abhandlung dieselben Fenchenformeln zu finden (es sind sogar noch einige mehr), die er auch ableitet.“[2])

Hier hat Herr Wallach zu allererst vergessen, daß seine Abhandlung später als unsere erschien und darum mußte das Umgekehrte gesagt werden, daß Herr Wallach die Konstitutionsformel für Fenchene nach Kondakow ableitete „und kommt dabei natürlich zu denselben Möglichkeiten.“ Zweitens ist er zu wenig eingedrungen in die Tatsächlichkeit seiner Ausführungen, da er selbst früher oder später nach mir bei der Feststellung der Konstitution der Fenchene zuerst wie auch ich sich der Fenchonformel bediente, darauf aber erst seiner Spekulation über die Konstitution der Fenchene, sich bemühend, dieselbe durch Oxydationsversuche, wenn auch resultatlos, zu beweisen. Anders konnte es auch nicht sein, da weder Wallach noch irgend ein anderer, nur die Oxydationsmethoden benutzend, zur richtigen Aufklärung der Konstitution von Körpern kommen konnte, deren Bau noch nicht im Voraus bekannt war. Erstens wird nur durch das Anwenden einer ganzen Reihe von Methoden, aber nicht durch eine beliebige, die richtige Struktur eines Körpers gefunden. Die Oxydationsmethode mit Permanganat ist in der Reihenfolge der anderen nicht genügend für diesen Zweck, sie erscheint eher als Hilfsmittel für die Kontrolle der Konstitution von Verbindungen, bei welchen diese schon früher auf anderem Wege genügend bewiesen und zweitens darum, weil die Oxydationsmethoden, wie schon vielfach betont, aus vielen Gründen nicht zu den zuverlässigen gehören, besonders in ungeübten Händen. Daher kann ich nicht die Erörterung von Wallach verstehen, welcher selbst sich öfters gegen diese Methode ausgesprochen hat, und dann muß konstatiert werden, daß bis dahin, wo von uns nicht bewiesen war, daß die Fenchene sekundären und tertiären Alkoholen entsprechen, aber nicht den sekundären allein Wallach

---

[1]) Auf welche Methoden Wallach hier ausspielt, weiß ich nicht, da er keine andere Methoden benutzte.

[2]) Es müßte hinzugefügt werden: sich auf die Feststellung der Isomerisation sekundärer Chloride von Kondakow stützend.

ungeachtet der von ihm festgesetzten Fenchonformel und der Oxydationsmethode mit Permanganat dennoch nicht den Bau der Fenchene entscheiden konnte. Was den Weg anbelangt, welcher mich zur Entscheidung der Frage über die Konstitution der Fenchene brachte, so kann er schon deswegen nicht unrichtig und unsicher sein, weil er mich eben zur richtigen Aufklärung dieser Frage gebracht hat. Als Grundlage diente mir dabei nicht so sehr die von Wallach festgesetzte Konstitution des Fenchons und Fenchylalkohols, wie die von mir bewiesenen zwei Chloride, das sekundäre und tertiäre aus dem Fenchylalkohol, was Wallach nie erwartet hatte. Weiter beruhte sie auf der gesetzmäßigen Abspaltbarkeit der Haloidwasserstoffsäuren von den Haloidanhydriden der Alkohole und dem Anlagern derselben zu ungesättigten Verbindungen was von russischen Chemikern wie Saytzew, Wagner, Markownikow u. a. festgesetzt und durchgeprüft worden ist. Diese Regel bei den Haloidanhydriden des Fenchylalkohols in Anwendung bringend, habe ich nicht nur darauf hingewiesen, welche Fenchene erhalten werden können, sondern es auch bewiesen. Also habe ich mich bei der Schlußfolgerung über die Konstitution der Fenchene solcher Annahmen bedient, „welche wirklich die Konstitutionsfragen entscheiden können", Wallach gerade benutzte Methoden, durch welche diese Frage nicht entschieden werden konnte. Weiter blieb uns noch übrig, die Konstitution der Fenchene durch andere Methoden nachzuprüfen, wir benutzten nicht die Oxydationsreaktion vor der Veröffentlichung der Arbeit von Wallach in dieser Richtung, obwohl von mir noch vor einem Jahr vor dem Erscheinen der Dissertation von Neumann darauf hingewiesen war. Jetzt, wo die Arbeit von Wallach über die Oxydation der Fenchene, wie man annehmen muß, beendet ist, halte ich es für möglich, zu veröffentlichen, daß Herr Petrow in meinem Laboratorium die Fenchene oxydiert hat, welche aus dem reinen festen sekundären und tertiären Fenchylchlorid erhalten sind, und auch das Fenchen, welches nach meinem Verfahren aus dem Rohfenchen[1]) ausgeschieden worden ist.

Auf die Arbeit mit diesem Fenchene habe ich deswegen

[1]) Chem. Zeitg. 1901, 25, Nr. 3.

Anrecht, weil erstens alle diese Verbindungen von mir in reiner Form erhalten worden sind, zweitens ist die Frage in dieser Art weder von Wallach noch sonst von einem Forscher gestellt worden.

Sich nicht mit den oben erörterten Schlüssen begnügend, macht Wallach noch den letzten Versuch, sich von dem Fehler loszumachen, welcher ihn veranlaßt, die chemischen Isomeren des Fenchens als Stereoisomere anzusehen.

„Tatsächlich spielt aber bei meiner Annahme eine Substanz eine Rolle, die erst gelegentlich unserer letzten Oxydationsversuche aufgefunden wurde (s. o.), von der „früher" also auch keine Rede sein konnte, deren Gegenwart im Fenchen aber seiner Zeit einen irrtümlichen Schluß bezüglich des Verhaltens der einstweilen nach wie vor für stereoisomer betrachteten Fenchene herbeiführte."

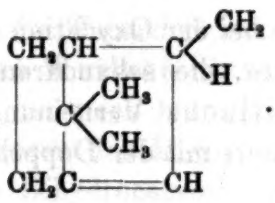
Hier überrascht die wenig verständliche Tatsache, wie eine fast kaum zu konstatierende Beimengung im Fenchen, von welcher „früher" gar nicht die Rede war, soweit die richtige Entscheidung der Konstitution eines hauptsächlichen Anteils der Fenchene verwirren konnte. Was konnte einen so erfahrenen Forscher wie Wallach veranlassen, ein chemisches Isomeres für ein Stereoisomeres anzunehmen? Daß dieses Fenchen in kaum zu konstatierender Menge, d. h. als Beimengung enthalten war, folgt aus Wallachs Worten.[1])

„Das Fenchen, aus welchem bei der Oxydation die Ketosäure mit 8 Kohlenstoffatomen entsteht, bildet aber jedenfalls immer nur eine kleine Menge von dem aus dem Fenchylalkohol durch das Chlorid hindurch entstehenden Fenchen."

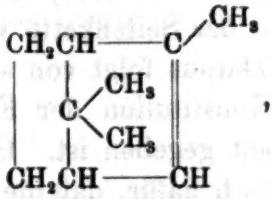
Anderseits kann man nicht umhin zu bemerken, daß auch, nachdem dieses Fenchen gefunden war, das Fenchen mit der Doppelbindung in der Seitenkette von Wallach bis zum Erscheinen von unserer Abhandlung nicht erwähnt wird. Tatsächlich ist nach Wallach und Neumann dieses neuentdeckte Fenchen, welches in der Dissertation (S. 44—46; 56—63) das „x-Fenchen" genannt wird, von folgender Konstitution:

---

[1]) Ann. Chem. 315, 298 (1902).

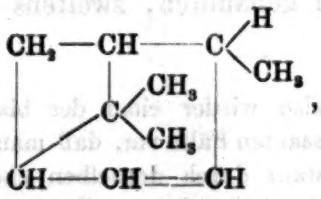


Es war also nicht das Fenchen mit der Doppelbindung in der Seitenkette, sondern eines von denen, auf welche von uns im Rohfenchen hingewiesen wurde. Dem anderen Fenchen, d-l-Fenchen, welches bei der Oxydation eine Oxysäure gibt mit dem Schmelzpunkt 152°, welches nach Neumann „alle Reaktionen des d-l-Fenchens zufriedenstellend erklärt," geben diese Forscher die Konstitution



d. h. die Konstitution des alten Fenchens nach Wallach.

Mit Auschluß dieser beiden Fenchene wird noch ein anderes Fenchen in der Dissertation von Neumann besprochen, D-d-Fenchen. „Entweder hat D-d-Fenchen die Formel (S. 56), ist also stereoisomer mit D-l-Fenchen, in welchem Fall eine Umlagerung bei der Oxydation stattfinden muß (das ist die einfache Ableitung), oder schon D-d-Fenchen ist nicht mehr stereoisomer mit D-l-Fenchen, es hat eine andere Konstitution." Nach einer ganzen Reihe nicht entsprechender Kalkulationen neigt Neumann zur letzten Annahme und gibt diesem Fenchen einen solchen Bau,



welcher natürlich nicht der Umwandlung des Fenchons in Metacymol entspricht; bestätigt wird die Formel auch nicht durch

die Tatsachen, welche bei der Oxydation der Fenchene erhalten werden; sie dient dazu, die sekundären Alkohole als richtig anzunehmen und Wallachs Verneinung der Fenchene vom bekannten Bau, besonders mit der Doppelbindung in der Seitenkette, zu unterstützen.

Wenn die Arbeit Neumanns, ausgeführt zusammen mit Wallach („die Arbeit von Neumann und mir im Frühjahr 1900"), die Anschauung wiedergibt, welche in Wallachs Laboratorium bis zum Tage der Erscheinung von Neumanns Dissertation herrschte, so folgt daraus, daß vor der Veröffentlichung meiner mit Lutschinin ausgeführten Arbeit nicht bei Wallach und nicht in seinem Laboratorium der Gedanke aufkam, daß im Fenchylchlorid ein tertiäres Chlorid, noch ein Fenchen mit einer Doppelbindung in der Seitenkette vorhanden sein könnte, worauf alles beruht. Daraus folgt von selbst, daß die richtige Auffassung über die Konstitution der Fenchene durch meine und Lutschinins Arbeit gegeben ist. Gerne entschuldige ich mich bei Herrn Wallach dafür, daß die Worte „semicyklische Methylenbindung" mit fetten Lettern gedruckt sind, fügen nur hinzu, daß in der Abhandlung von Wallach die Worte in Kursiv gedruckt sind; ich gestehe noch, daß sich eine geringfügige Ungenauigkeit in das Zitat eingeschlichen hat, welches ich anführte, um zu bestätigen, daß Wallach „Fenchene nur nach ihrem Drehungsvermögen unterscheidet"; hier war ausgelassen „so konnte man denken" und dann noch, daß beide Oxysäuren, folglich auch beide Fenchene, welchen sie entsprechen, optisch aktiv waren, dabei verschieden und nicht, wie ich annahm, die eine aktiv, die andere inaktiv. Daraus folgt noch nicht, daß hier über chemische Fenchenisomere und nicht Stereoisomere gesprochen wird, es folgt erstens nicht schon aus dem oben genannten, zweitens auch nicht aus dem weiteren Zitat:

> „Es liegt hier also wieder einer der bisher noch so selten beobachteten und interessanten Fälle vor, daß man aus ein und derselben optisch aktiven Substanz durch denselben chemischen Abbau direkt zwei Verbindungen darstellen kann, die entgegengesetzte Drehungsvermögen von verschiedener Stärke aufweisen. Es ist natürlich nur dann möglich, wenn die Ausgangssubstanz zwei unsymmetrische Kohlenstoffatome enthält."

Nachdem ich so die Tatsachen rekonstruiert habe, hätte ich alle Ursache, Herrn Wallach die verschiedenen Sticheleien zu erwidern; ich will nur noch hinzufügen, daß Wallach die Frage über die Polymeren des Methylcyklohexanons und über die Isomerisation des Dihydrocarvons zu Carvenon unter der Einwirkung von Bromwasserstoff in seiner Antwort nicht richtig durchführt, ebenso wie nicht das oben angeführte. Eine weitere Berücksichtigung wird dieser Teil der Antwort von Wallach an einem anderen Orte (Acta et comment. imp. univer. Jurievens 1903) in deutscher Sprache erfahren. Ich hoffe, daß der Referent von Wallachs Antwort in Schimmels Oktober-Heft 1902, S. 96 auch meiner Antwort einen Platz einräumen wird.

Dorpat, November 1902.

Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg.

18. Über die Reduktion der Ketonhydrazine.

Über Benzhydrylhydrazin und symmetrisches Dibenzhydrylhydrazin;

von

A. Darapsky.

Die nachstehend beschriebenen Untersuchungen schließen sich an die Arbeiten von Th. Curtius über die Reduktion des Benzalhydrazins[1]) und der aromatischen Aldazine.[2])

---

[1]) Dies. Journ. [2] **44**, 539; Ber. **33**, 2459.

[2]) Dies. Journ. [2] **39**, 47; **58**, 369; **62**, 83; **63**, 428; Ber. **33**, 2561; **34**, 552, 847.

Vergleiche ferner die Dissertationen:

E. Haager, Über die Reduktion von Metaxylobenzalazin. Inaug.-Diss. Heidelberg 1900. Druck von K. Rössler.

A. Propfe, Über die Reduktion des p-Tolylazin. Inaug.-Diss. Heidelberg 1900. Druck von K. Rössler.

R. Glaser, Die Äther des o-Oxybenzalazins. Inaug.-Diss. Heidelberg 1900. Druck von J. Hörning.

G. Sprenger, Über 4-Methylbenzylhydrazin. Inaug.-Diss. Mainz 1901. Druck von L. Jost.

E. Harding, Über die Reduktion von 2,4,5-Trimethylbenzaldazin. Inaug.-Diss. Heidelberg 1901. Druck von K. Rössler.

H. Franzen, Über 2,4,5-Trimethyldibenzylamin und 2,4,5-Trimethyldibenzylhydrazin. Inaug.-Dissert. Heidelberg 1901. Druck von K. Rössler.

G. Küppers, Ueber die Reduktion von m- und o-Oxybenzaldazin in alkalischer Lösung. Inaug.-Diss. Heidelberg 1901. Druck von J. Hörning.

H. Pauli, Über Orthochlorbenzylhydrazin. Inaug.-Diss. Heidelberg 1901. Druck von K. Rössler.

F. Mayer, Über das Metaxylobenzylhydrazin. Inaug.-Diss. Heidelberg 1902. Druck von H. Moriell.

Nach den Beobachtungen von Curtius verläuft die Reduktion des Benzalhydrazins zu Benzylhydrazin mit Natriumamalgam in alkoholischer Lösung keineswegs glatt im Sinne der Gleichung:

$$\underset{\text{Benzalhydrazin}}{C_6H_5.CH:N.NH_2} + 2H = \underset{\text{Benzylhydrazin.}}{C_6H_5.CH_2.NH.NH_2}$$

Die Hauptmenge des Benzalhydrazins wird vielmehr auch bei vorsichtigstem Arbeiten sofort weiter reduziert zu Benzylamin und Ammoniak:

$$\underset{\text{Benzalhydrazin}}{C_6H_5.CH:N.NH_2} + 4H = \underset{\text{Benzylamin.}}{C_6H_5.CH_2.NH_2} + NH_3$$

Um so leichter gelingt, wie Curtius an einer großen Reihe von Beispielen gezeigt hat, die Reduktion der aromatischen Aldazine.

In alkalischer Lösung (Natriumamalgam) nehmen dieselben ausnahmslos vier Wasserstoffatome auf, unter Bildung der symmetrischen Dibenzylhydrazine:

I. $$\underset{\text{Benzaldazin}}{C_6H_5.CH:N.N:CH.C_6H_5} + 4H = \underset{\text{sym. Dibenzylhydrazin.}}{C_6H_5.CH_2.NH.NH.CH_2.C_6H_5}$$

Bei den meisten der untersuchten Aldazine aber gelang es, auch das theoretisch hierbei im Sinne der Gleichungen

II. $$C_6H_5.CH:N.N:CH.C_6H_5 + 2H = C_6H_5.CH_2.N:N.CH_2.C_6H_5,$$

bezw. $$C_6H_5.CH:N.N:CH.C_6H_5 + 2H = C_6H_5.CH:N.NH.CH_2.C_6H_5$$

zu erwartende Zwischenprodukt zu fassen. Dasselbe verhält sich Mineralsäuren gegenüber wie ein Hydrazon, indem es beim Erwärmen damit quantitativ in einen Aldehyd und das entsprechende Salz eines primären Benzylhydrazins gespalten wird:

$$\underset{\text{Benzalbenzylhydrazon}}{C_6H_5.CH:N.NH.CH_2.C_6H_5} + H_2O + HCl$$

$$= \underset{\text{Benzaldehyd}}{C_6H_5.CHO} + \underset{\text{Benzylhydrazinchlorid.}}{C_6H_5.CH_2.NH.NH_2,\ HCl}$$

Siehe auch:

A. Wohl und C. Oesterlin, Über das Benzylhydrazin. Ber. 33, 2736.

Mit Hülfe dieses Umwegs ließ sich nunmehr auch Benzylhydrazin mühelos in beliebiger Menge darstellen, während die direkte Reduktion des Benzalhydrazins, wie erwähnt, nur schlechte Ausbeuten gibt.

Bei Anwendung eines großen Überschusses an Natriumamalgam nehmen einige der untersuchten Aldazine, wenn auch nur schwer, unter Sprengung der Stickstoffkette sechs Wasserstoffatome auf unter Bildung zweier Moleküle eines primären Benzylamins:

III. $C_6H_5.CH:N.N:CH.C_6H_5 + 6H = 2C_6H_5.CH_2.NH_2$
Benzaldazin — Benzylamin.

Leichter gelingt diese erschöpfende Reduktion, wenn man an Stelle von Amalgam metallisches Natrium in die siedende alkoholische Lösung nach Ladenburgs bekannter Methode einträgt.

In saurer Lösung (Zinkstaub und Eisessig) liefern die Aldazine weder Hydrazone, noch sym. Dibenzylhydrazine; vielmehr werden direkt sechs Wasserstoffatome addiert; indessen entsteht dabei gleichwohl entweder gar kein oder doch nur wenig primäres Benzylamin, das Hauptprodukt der Reaktion bildet merkwürdiger Weise ein sekundäres Benzylamin neben Ammoniak im Sinne der Gleichung:

$$\begin{matrix} C_6H_5.CH:N \\ | \\ C_6H_5.CH:N \end{matrix} + 6H = \begin{matrix} C_6H_5CH_2 \\ \\ C_6H_5.CH_2 \end{matrix}\!\!>\!NH + NH_3$$

Benzaldazin — sek. Benzylamin.

Die durch Reduktion der Aldazine R.CH:N.N:CH.R gewonnenen Verbindungen enthalten sämtlich die Atompruppe $R.CH_2 \longrightarrow$, also ein primäres Kohlenstoffatom, und es schien nicht ohne Interesse, zu versuchen, auf ähnlichem Weg mit Hülfe der Ketazine

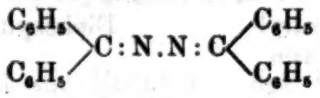
$$\begin{matrix} R \\ R \end{matrix}\!\!>\!C:N.N:C\!<\!\begin{matrix} R \\ R \end{matrix}$$

zu Hydrazinen und Aminen mit sekundären Kohlenstoffatomen und dem Radikal

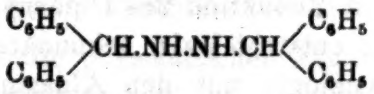
$$\begin{matrix} R \\ R \end{matrix}\!\!>\!CH \longrightarrow$$

zu gelangen.

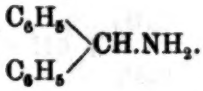
Auf Veranlassung von Herrn Geheimrat Curtius habe ich zunächst das Bisdiphenylazimethylen (Diphenylketazin)



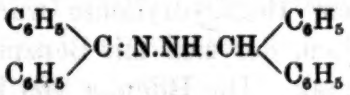
in der angedeuteten Richtung untersucht. Wie zu erwarten, läßt sich daraus mit Natriumamalgam in alkoholischer Lösung, wenn auch nur bei energischer Reduktion, sym. Di[Diphenylmethyl]hydrazin oder Dibenzhydrylhydrazin



erhalten. Daneben entstehen immer unter Spaltung des Moleküls beträchtliche Mengen primäres Benzhydrylamin

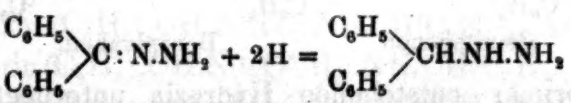


Das intermediär zu erwartende Hydrazon von der Formel



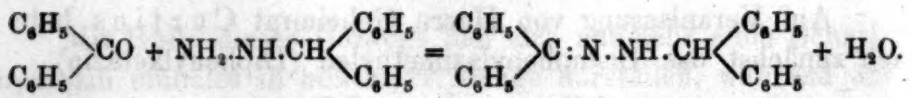
ließ sich dabei nicht fassen. Aber auch hierin zeigt sich die Analogie des Diphenylketazins mit den früher untersuchten Aldazinen; denn auch diese lieferten, soweit sie in Alkohol schwer löslich und darum auch nur schwierig reduzierbar waren, keine Hydrazone, sondern direkt sym. Dibenzylhydrazine.

Es gelang indessen auf einem anderen Weg, auch diese Verbindung zu erhalten. Wider Erwarten läßt sich nämlich Diphenylmethylenhydrazin im Gegensatz zu dem entsprechenden Benzalhydrazin leicht und glatt durch Einwirkung von Natriumamalgam in alkoholischer Lösung in der Kälte entsprechend der Gleichung



Diphenylmethylenhydrazin Benzhydrylhydrazin

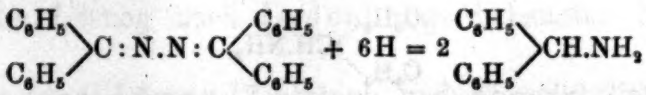
in Diphenylmethylhydrazin oder Benzhydrylhydrazin überführen. Letzteres aber kondensiert sich als primäres Hydrazin mit Benzophenon zu dem gewünschten Diphenylmethylenbenzhydrylhydrazin nach der Gleichung:



Benzophenon — Benzhydrylhydrazin — Diphenylmethylenbenzhydrylhydrazin.

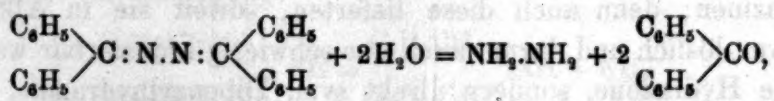
Dasselbe ist gänzlich verschieden von der durch alkalische Reduktion des Diphenylketazins gewonnenen Substanz, eine Differenz, die auch in der Verschiedenheit der Acetyl- und Nitrosoderivate zum Ausdruck kommt.

Bei der sauren Reduktion des Diphenylketazins mit Zinkstaub und Eisessig entsteht kein sekundäres Benzhydrylamin, wie man nach Analogie mit den Aldazinen hätte erwarten sollen, sondern die Reaktion verläuft fast ausschließlich im Sinne der Gleichung:



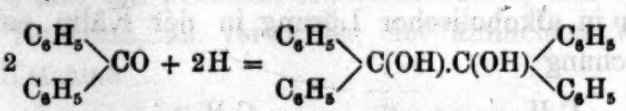
Diphenylketazin — prim. Benzhydrylamin.

Neben primärem Benzhydrylamin wurde dabei ein neutraler Körper erhalten, der sich mit Benzpinakon als identisch erwies, und Ammoniak. Die Bildung von Benzpinakon beruht auf einer hydrolytischen Spaltung des Diphenylketazins durch die vorhandene Essigsäure, entsprechend der Gleichung

I. 

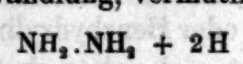
Diphenylketazin — Benzophenon

in seine Komponenten, Hydrazin und Benzophenon, welch letzteres bekanntlich bei der Reduktion mit Zink und Eisessig Benzpinakon[1]) liefert:

II. 

Benzophenon — Benzpinakon.

Das primär entstehende Hydrazin unterliegt gleichfalls einer weiteren Umwandlung, vermutlich im Sinne der Gleichung:

III. 

Hydrazin — Ammoniak.

---

[1]) Zagoumenny, Journ. der russ. chem. Ges. 12, 426.

Daraus erklärt sich, daß sich in der alkoholischen Reduktionsflüssigkeit kein Hydrazin, sondern nur Ammoniak nachweisen ließ.

Während somit die Reduktion der Ketonhydrazine zwar im Allgemeinen den erwarteten Verlauf nimmt, lassen sich doch auch manche Abweichungen von den für die Aldazine gültigen Regeln unschwer erkennen, und es ist leicht verständlich, daß sich diese Besonderheiten auch im chemischen Verhalten der entstehenden Verbindungen wiederspiegeln.

Was zunächst die physikalischen Eigenschaften der reduzierten Ketonhydrazine anlangt, so herrscht fast völlige Übereinstimmung mit den entsprechenden Gliedern der Aldehydreihe, wie folgende Gegenüberstellung zeigt (s. S. 118).

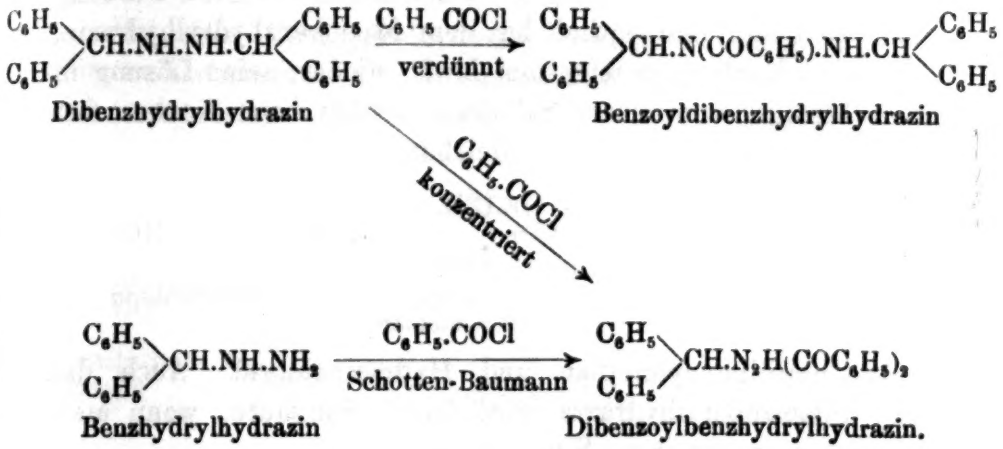
Auch im chemischen Verhalten fehlt es keineswegs an Analogien. So bildet z. B. das unbeständige Benzhydrylhydrazin dieselbe Reihe schön kristallisierender, beständiger Derivate, wie Benzylhydrazin. Andererseits aber zeigen sich auch charakteristische Unterschiede, und sind namentlich zwei Tatsachen höchst bemerkenswert.

Wie ein Blick auf die Formel $(C_6H_5)_2CH.NH.NH.CH(C_6H_5)_2$ unmittelbar lehrt, enthält das sym. Dibenzhydrylhydrazin zwei völlig gleichartige Imidogruppen. Eigentümlicherweise sind nun diese beiden Imidogruppen einander nicht gleichwertig im chemischen Verhalten, indem es nicht gelingt, mehr als ein Säureradikal in das Molekül einzuführen. Während z. B. sym. Dibenzylhydrazin unter der Einwirkung von salpetriger Säure, Essigsäureanhydrid bezw. Benzoylchlorid mit Leichtigkeit zwei Nitroso-, Acetyl- bezw. Benzoylgruppen aufnimmt, konnte aus sym. Dibenzhydrylhydrazin stets nur das entsprechende Monosubstitutionsprodukt, nämlich Nitrosodibenzhydrylhydrazin $(C_6H_5)_2CH.N(NO).NH.CH(C_6H_5)_2$, Acetyldibenzhydrylhydrazin $(C_6H_5)_2CH.N(COCH_3).NH.CH(C_6H_5)_2$ bezw. Benzoyldibenzhydrylhydrazin $(C_6H_5)_2CH.N(COC_6H_5).NH.CH(C_6H_5)_2$ erhalten werden. Bei energischer Einwirkung überschüssigen Benzoylchlorids freilich gelang es, eine zweite Verbindung zu isolieren. Diese ist nun in der Tat ein Dibenzoylderivat, aber nicht, wie zu erwarten, des Dibenzhydrylhydrazins, sondern des Monobenzhydrylhydrazins, da sie sich als unzweifelhaft identisch

Benzaldehyd, $C_6H_5.CHO$	Smp. — 26°	Siedep. 179°
Benzalhydrazin, $C_6H_5.CH:N.NH_2$	Smp. gegen 16°	leicht veränderl. Siedep. 140° (14 mm)
Benzylhydrazin, $C_6H_5.CH_2.NH.NH_2$	— flüssig	leicht veränderl. Siedep. 135° (29 mm)
Salzsaures Benzylhydrazin, $C_6H_5.CH_2.NH.NH_2$, HCl	spielend löslich in Wasser Smp. 111°	—
Benzaldazin, $C_6H_5.CH:N.N:CH.C_6H_5$	Smp. 93°	—
Benzalbenzylhydrazin, $C_6H_5.CH:N.NH.CH_2.C_6H_5$	unbeständig Smp. 69°—70°	—
Acetylbenzalbenzylhydrazin, $C_6H_5.CH:N.N(COCH_3).CH_2.C_6H_5$	Smp. 79°	—
Sym. Dibenzylhydrazin, $C_6H_5.CH_2.NH.NH.CH_2.C_6H_5$	unbeständig Smp. gegen 47°	—
Salzsaures Dibenzylhydrazin, $C_6H_5.CH_2.NH.NH.CH_2.C_6H_5$, HCl	schwer löslich in Wasser Smp. 225°	—
Diacetyldibenzylhydrazin, $C_6H_5.CH_2.N(COCH_3).N(COCH_3).CH_2.C_6H_5$	Smp. 117°—118°	—

Benzophenon, $(C_6H_5)_2CO$	Smp. 48°—48,5° bezw. 26°—26,5°	Siedep. 305°
Diphenylmethylenhydrazin, $(C_6H_5)_2C:N.NH_2$	beständig Smp. 98°	— Siedep. 225° bis 230° (55 mm)
Benzhydrylhydrazin, $(C_6H_5)_2CH.NH.NH_2$	leicht veränderl. Smp. 58°—59°	— Siedep. 188° (12 mm)
Salzs. Benzhydrylhydrazin, $(C_6H_5)_2CH.NH.NH_2$, HCl	leicht löslich in Wasser Smp. 209°	—
Diphenylketazin, $(C_6H_5)_2C:N.N:C(C_6H_5)_2$	Smp. 162°	—
Diphenylmethylenbenzhydrylhydrazin, $(C_6H_5)_2C:N.NH.CH(C_6H_5)_2$	unbeständig Smp. 91°	—
Acetyldiphenylmethylenbenzhydrylhydrazin, $(C_6H_5)_2C:N.N(COCH_3).CH(C_6H_5)_2$	Smp. 145°	—
Sym. Dibenzhydrylhydrazin, $(C_6H_5)_2CH.NH.NH.CH(C_6H_5)_2$	beständig Smp. gegen 133°	—
Salzs. Dibenzhydrylhydrazin, $(C_6H_5)_2CH.NH.NH.CH(C_6H_5)_2$, HCl	unlöslich in Wasser Smp. 205°	—
Acetyldibenzhydrylhydrazin, $(C_6H_5)_2CH.N(COCH_3).NH.CH(C_6H_5)_2$	Smp. 158°	—

erwies mit einem aus letzterem nach Schotten-Baumann dargestellten Präparat.



Es findet somit bei dieser Reaktion eine einseitige Abspaltung eines Benzhydrylrestes statt, und bildet diese Beobachtung gewissermaßen die Brücke zu der zweiten interessanten Tatsache, die sich gleich einem roten Faden durch die ganzen nachstehenden Untersuchungen hindurchzieht: Daß nämlich die Bindung zwischen dem Radikal Benzhydryl und dem Hydrazinstickstoff eine äußerst lockere ist. Der sekundäre, einwertige Rest $(C_6H_5)_2CH-$ wird überraschend leicht abgespalten und zwar je nach den Bedingungen entweder in Verbindung mit Wasserstoff als Diphenylmethan $(C_6H_5)_2CHH$ oder mit Chlor als α-Chlordiphenylmethan $(C_6H_5)_2CHCl$ oder, an Hydroxyl gebunden, in Form von Benzhydrol $(C_6H_5)_2CH(OH)$ oder endlich in freiem Zustand $(C_6H_5)_2CH-$, wobei natürlich unter Verdoppelung Dibenzhydryl oder Tetraphenyläthan $(C_6H_5)_2CH.CH(C_6H_5)_2$ gebildet wird.

Zwar wurde schon von Harries[1]) beobachtet, daß sym. Diäthylhydrazin beim Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure im Rohr Chloräthyl liefert. Wie Curtius[2]) gefunden hat, erleiden die Benzyl- und sym. Dibenzylhydrazine die gleiche Zersetzung schon unter gewöhnlichem Druck bei anhaltendem Kochen mit verdünnter Salzsäure, z. B.:

---

[1]) Ber. 27, 2280.
[2]) Dies. Journ. [2] 62, 86, 88.

$$C_6H_5.CH_2.NH.NH_2 + 2HCl = C_6H_5.CH_2Cl + NH_2.NH_2, HCl$$

Benzylhydrazin — Benzylchlorid — Hydrazinchlorid.

Diese leichte Sprengung der Stickstoff-Kohlenstoff-Bindung findet sich nun, namentlich bei dem Monobenzhydrylhydrazin, in außerordentlich gesteigertem Maße wieder; seine Lösung in überschüssiger verdünnter Salzsäure zerfällt beim Kochen fast momentan entsprechend der Gleichung

$$(C_6H_5)_2CH.NH.NH_2 + 2HCl = (C_6H_5)_2CHCl + NH_2.NH_2, HCl$$

Benzhydrylhydrazin — α-Chlordiphenylmethan — Hydrazinchlorid

in α-Chlordiphenylmethan und Hydrazinchlorid. Auch das sym. Dibenzhydrylhydrazin wird durch Salzsäure, wenn auch langsamer, in gleichem Sinne gespalten:

$$(C_6H_5)_2CH.NH.NH.CH(C_6H_5)_2 + 3HCl = 2\,(C_6H_5)_2CHCl + NH_2.NH_2, HCl$$

Dibenzhydrylhydrazin — α-Chlordiphenylmethan — Hydrazinchlorid.

Ja es gelingt sogar, das Molekül des sym. Dibenzhydrylhydrazins gleichsam stufenweise abzubauen, zwar nicht direkt bei Anwendung von Salzsäure, wohl aber indirekt durch Einwirkung von Benzoylchlorid in jener eigentümlichen, bereits erwähnten Reaktion und das primär entstehende Monobenzhydrylhydrazin in Form seiner Dibenzoylverbindung festzulegen:

$$(C_6H_5)_2CH.NH.NHCH(C_6H_5)_2 \xrightarrow{HCl} NH_2.NH_2, HCl \xleftarrow{HCl} (C_6H_5)_2CH.NH.NH_2$$

Dibenzhydrylhydrazin — Hydrazinchlorid — Benzhydrylhydrazin

$$(C_6H_5)_2CH.N_2H(COC_6H_5)_2$$

($C_6H_5.COCl$ und $C_6H_5.COCl$)

Dibenzoylbenzhydrylhydrazin.

Nach den Untersuchungen von Curtius[1]) und von Wohl und Oesterlin[2]) liefert Benzylhydrazin mit salpetriger Säure das merkwürdig beständige Nitrosobenzylhydrazin, welch letzteres mit verdünnten Mineralsäuren in Benzylazid übergeht:

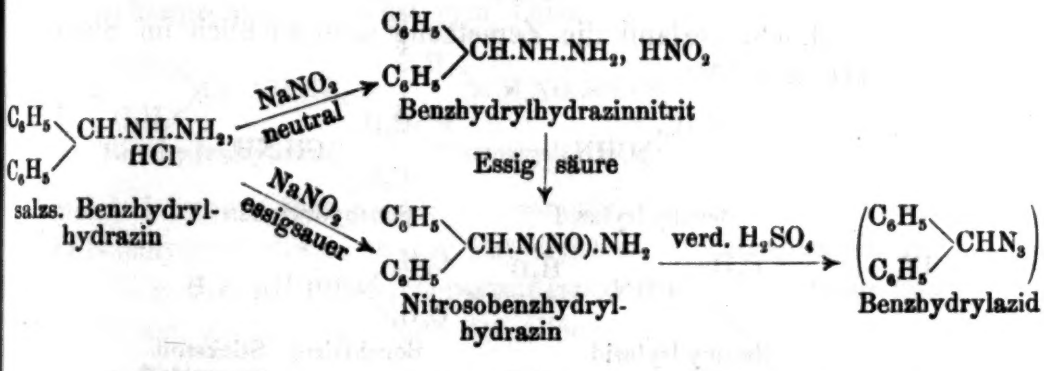
---

[1]) Ber. 33, 2561. [2]) Ber. 33, 2740.

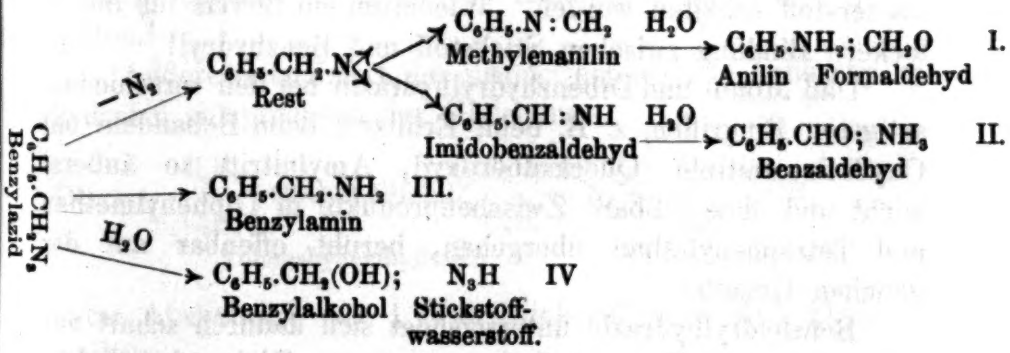
$C_6H_5.CH_2.NH.NH_2$, HCl $\xrightarrow{NaNO_2}$ $C_6H_5.CH_2.N(NO).NH_2$ $\xrightarrow{\text{verd. } H_2SO_4}$ $C_6H_5.CH_2N_3$

salzs. Benzylhydrazin — Nitrosobenzylhydrazin — Benzylazid

Bei dem Benzhydrylhydrazin gelang es nunmehr, ein weiteres Zwischenprodukt zu isolieren in Form eines allerdings sehr zersetzlichen salpetrigsauren Salzes:



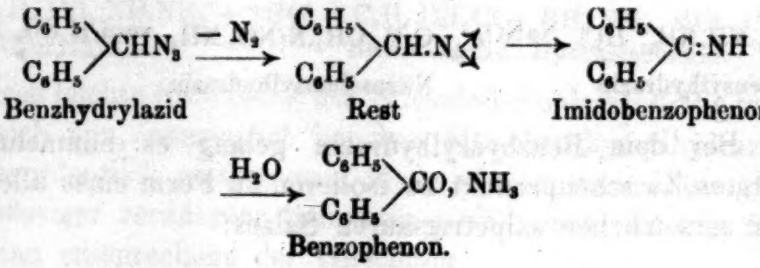
Das Endprodukt freilich, das Benzhydrylazid, konnte nicht in reinem Zustande gewonnen werden. Dasselbe erleidet nämlich schon in statu nascendi unter dem Einfluß verdünnter Mineralsäuren, ja selbst Essigsäure die gleichen Umlagerungen, wie sie früher an dem Benzylazid von Curtius und mir[1]) beobachtet wurden:



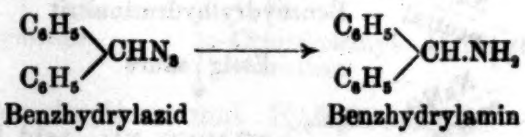
Reaktion I. kann in unserem Falle infolge des sekundären Kohlenstoffatoms $(C_6H_5)_2CHN_3$ nicht eintreten. Umlagerung II. läßt die Entstehung von Benzophenon und Ammoniak voraussehen, wurde indessen gleichfalls nicht beobachtet:

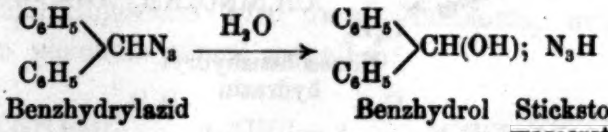
---

[1]) Dies. Journ. [2] 63, 428; Ber. 35, 3229.

II. 

Vielmehr verläuft die Zersetzung ausschließlich im Sinne von III. und IV.

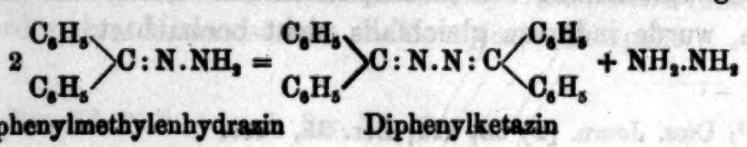
III. 

IV. 

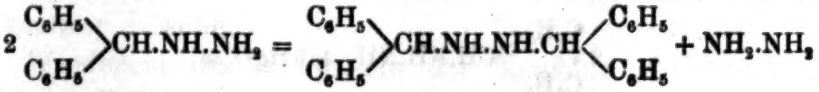
unter Bildung von Benzhydrylamin, Benzhydrol und Stickstoffwasserstoff. Dabei ist hervorzuheben, daß die bei dem Benzylazid fast verschwindende Reaktion IV. in unserem Fall mit Reaktion III. zur Hauptreaktion wird, indem bei anhaltendem Kochen von Nitrosobenzhydrylhydrazin mit verdünnter Schwefelsäure nicht weniger als 44% der berechneten Menge Stickstoffwasserstoff erhalten wurden. Wiederum ein Beweis für die so lockere Bindung zwischen Stickstoff und Benzhydryl!

Daß Mono- und Dibenzhydrylhydrazin bei den verschiedenartigsten Eingriffen, z. B. beim Erhitzen, beim Behandeln mit Oxydationsmitteln (Quecksilberoxyd, Amylnitrit) so äußerst leicht und ohne faßbare Zwischenprodukte in Diphenylmethan und Tetraphenyläthan übergehen, beruht offenbar auf der gleichen Ursache.

Benzhydrylhydrazin unterscheidet sich dadurch scharf von dem um zwei Wasserstoffatome ärmeren Diphenylmethylenhydrazin. Letzteres läßt sich auch unter gewöhnlichem Druck unverändert übertreiben und wird erst bei anhaltendem Kochen am Rückflußkühler allmählich im Sinne der Gleichung

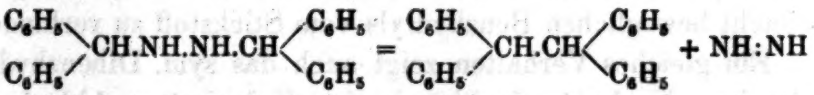


in Diphenylketazin und Hydrazin bezw. Stickstoff und Ammoniak gespalten.[1]) Ersteres dagegen destilliert zwar im Vakuum völlig unzersetzt, wird aber beim Erhitzen unter gewöhnlichem Druck unter Stickstoff- und Ammoniakentwicklung in ein Gemenge von Diphenylmethan und Tetraphenyläthan verwandelt. Die Reaktion läßt sich so formulieren, daß als Zwischenprodukt zunächst sym. Dibenzhydrylhydrazin entsteht,

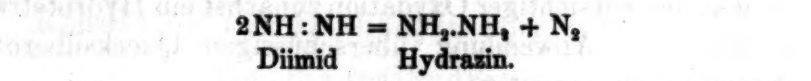


Benzhydrylhydrazin Dibenzhydrylhydrazin,

welch letzteres dann weiterhin, wie die Versuche mit reinem Dibenzhydrylhydrazin in der Tat ergaben, in Tetraphenyläthan und Diimid bezw. dessen Zersetzungsprodukte[2]), Hydrazin und Stickstoff, zerfällt im Sinne der Gleichungen:



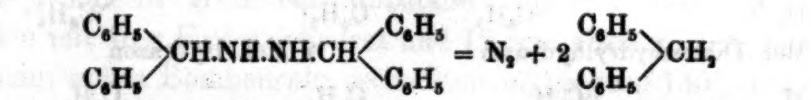
Dibenzhydrylhydrazin Tetraphenyläthan Diimid.



Diimid Hydrazin.

Das abgespaltene Hydrazin wird wiederum nicht als solches, sondern in Form von Ammoniak und Stickstoff erhalten.

Andererseits liefert das primär entstehende Dibenzhydrylhydrazin entsprechend der Gleichung



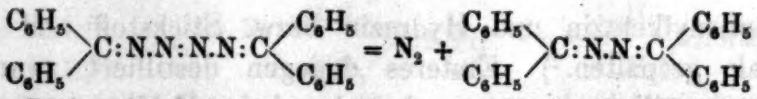
Dibenzhydrylhydrazin Diphenylmethan

unter Abspaltung von 1 Mol. Stickstoff je 2 Mol. Diphenylmethan.

Bei Oxydation mit Quecksilberoxyd geht Diphenylmethylenhydrazin in eine rote, unbeständige Tetrazoverbindung über, das Diphenylmethylentetrazon, welche schon beim Stehen an an der Luft nach der Gleichung

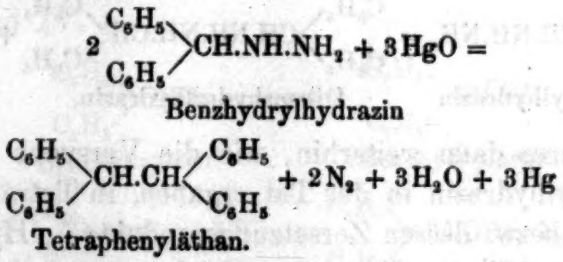
---

[1]) Dies. Journ. [2] 44, 200.
[2]) Thiele, Ann. Chem. 271, 130.



Diphenylmethylentetrazon — Diphenylketazin

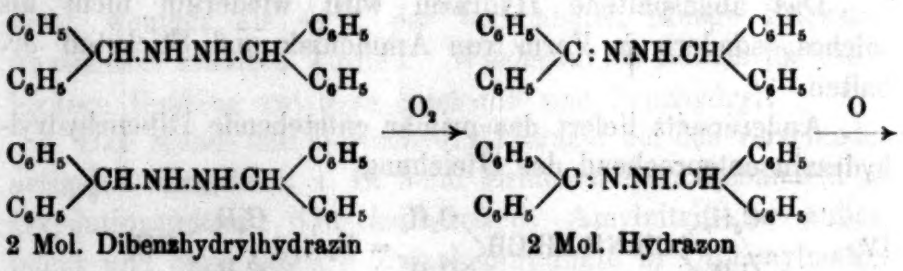
in Stickstoff und Diphenylketazin zerfällt.[1]) Diphenylmethyl- oder Benzhydrylhydrazin aber gibt auch bei 0° als alleiniges Oxydationsprodukt Tetraphenyläthan und keine Spur Ketazin im Sinne der Gleichung:



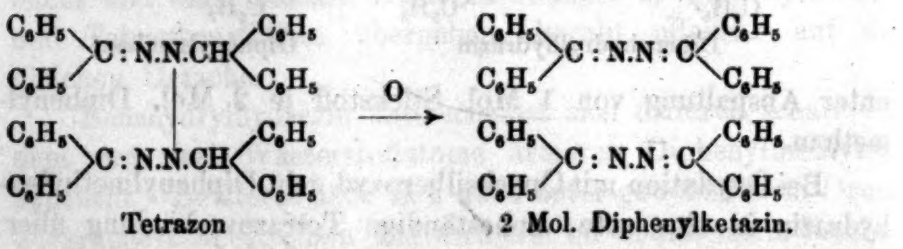
Benzhydrylhydrazin — Tetraphenyläthan.

Es gelingt unter keinen Umständen, die Lostrennung des so leicht beweglichen Benzhydryls vom Stickstoff zu verhindern.

Ein gleiches Verhalten zeigt auch das sym. Dibenzhydrylhydrazin. Nach Analogie mit den reduzierten Aldazinen[2]) sollte man bei vorsichtiger Oxydation zunächst ein Hydrotetrazon und dann bei Anwendung überschüssigen Quecksilberoxyds Diphenylketazin erwarten:



2 Mol. Dibenzhydrylhydrazin — 2 Mol. Hydrazon

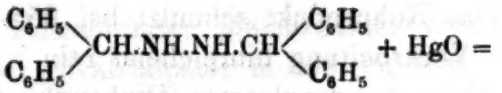


Tetrazon — 2 Mol. Diphenylketazin.

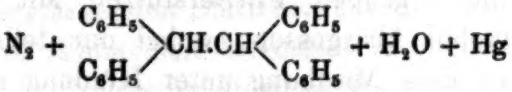
In der Tat aber verläuft die Reaktion so, daß unter quantitativer Stickstoffentwicklung nur Tetraphenyläthan gebildet wird nach der Gleichung:

---

[1]) Dies. Journ. [2] 44, 201. [2]) Das. 62, 88.



Dibenzhydrylhydrazin



Tetraphenyläthan.

In der gleichen Weise reagiert auch Amylnitrit in heißer essigsaurer Lösung.

Wiederum das Vorwiegen der Tendenz, die Stickstoff-Kohlenstoff-Bindung zu sprengen.

Im experimentellen Teil findet sich zunächst die Reduktion des Diphenylmethylenhydrazins beschrieben und dann die Reduktion des Bisdiphenylazimethylens oder Diphenylketazins zuerst in alkalischer und zuletzt in saurer Lösung.

Experimentelles.

Reduktion von Diphenylmethylenhydrazin.

Benzhydrylhydrazin,

Zur Darstellung des Diphenylmethylenhydrazins verfuhr ich im wesentlichen nach der Vorschrift von Curtius und Rauterberg[1]), nur in größerem Maßstabe. Je 50 g Benzophenon werden mit 18 g Hydrazinhydrat und 12 ccm absolutem Alkohol in einem weiten Bombenrohr sechs Stunden lang auf 150° erhitzt. Läßt sich die entstandene, blättrige Krystallmasse nicht ohne weiteres herausschieben, so bringt man am bequemsten die geöffnete Bombe auf kurze Zeit in ein siedendes Wasserbad, bis die Masse schmilzt und gießt dann den verflüssigten Inhalt rasch in eine geräumige Reibschale. Die alsbald wieder erstarrende Masse wird zerrieben, abgesaugt und mit wenig kaltem Alkohol ausgewaschen. Man erhält so im Durchschnitt 52 g Diphenylmethylenhydrazin, entsprechend einer Ausbeute

[1]) Dies. Journ. [2] 44, 194.

von 96,5%. Das Rohprodukt schmilzt bei 95°—97° und ist für die weitere Verarbeitung hinreichend rein.

98 g (1/2 Mol.) feingepulvertes Diphenylmethylenhydrazin werden in einem großen Filtrierstutzen mit einem Liter 96%igem Alkohol übergossen, wobei nur teilweise Lösung eintritt, und in diese Mischung unter Kühlung mit Eiswasser und kräftigem Turbinieren 1 kg (ber. 920 g) 2,5%iges Natriumamalgam allmählich innerhalb einer Stunde derart eingetragen, daß die Temperatur nicht über 20° steigt. Nach etwa sechsstündigem Rühren ist fast alles Diphenylmethylenhydrazin in Lösung gegangen und das Amalgam nahezu verbraucht. Die schwach nach Ammoniak riechende alkoholische Lösung wird nunmehr vom Quecksilber abgegossen und in eine Mischung von 4 l Wasser und 150 ccm konz. Salzsäure eingetragen. Hierbei entsteht zunächst eine milchig trübe Flüssigkeit, die sich indessen beim Stehen klärt unter Abscheidung eines schmutzig gelbgrünen, klebrigen Niederschlags.

Letzterer, ein Gemenge von Benzophenon und Diphenylketazin — entstanden durch die Einwirkung der Salzsäure auf unverändertes Diphenylmethylenhydrazin[1]) —, wird durch ein großes Faltenfilter abfiltriert und liefert beim Umkristallisieren aus Alkohol 6—7 g reines Ketazin vom Schmelzp. 162°.

Das Filtrat wird im Vakuum bei 30°—50° eingedampft. Diese Vorsicht ist bei der ungemeinen Unbeständigkeit der neu entstandenen Base gegen überschüssige Salzsäure unbedingt erforderlich. Die weitere Verarbeitung kann auf zweifache Weise geschehen. Entweder wird die salzsaure Lösung völlig zur Trockne verdampft und das darin enthaltene salzsaure Benzhydrylhydrazin durch Extraktion mit absolutem Alkohol von dem gleichzeitig vorhandenen Kochsalz und Hydrazinchlorid getrennt, oder aber man dampft nur so weit im Vakuum ein, bis sich die langen, weißen filzigen Nadeln des Chlorhydrats der neuen Base abzuscheiden beginnen, bringt durch kurzes, stärkeres Erwärmen unter gewöhnlichem Druck den ausgeschiedenen Kristallbrei wieder in Lösung, filtriert durch ein feuchtes Faltenfilter von harzigen Verunreinigungen ab und

[1]) Dies. Journ. [2] 44, 196.

versetzt das Filtrat unter gleichzeitiger Kühlung mit einer Lösung von 50 g Kalisalpeter in 500 ccm verdünnter Salpetersäure (spec. Gew. 1,175), wobei sofort das schwer lösliche Nitrat in silberglänzenden Blättchen ausfällt. Letztere Methode ist wegen ihrer Einfachheit besonders zu empfehlen und liefert durchschnittlich 85 g salpetersaures Benzhydrylhydrazin, entsprechend einer Ausbeute von rund 65%. Dasselbe schmilzt bei 182°—183° unter Zersetzung und ist nach dem Absaugen und Auswaschen mit Wasser ohne weiteres analysenrein.

0,2038 g Substanz gaben 30,2 ccm N bei 17° und 741 mm B.

	Berechnet für $C_{13}H_{15}O_3N_3$:	Gefunden:
N	16,09	16,76 %.

Zur Darstellung des freien Benzhydrylhydrazins werden 26,1 g ($^1/_{10}$ Mol.) gepulvertes Nitrat mit einer Lösung von 25 g Stangenkali in 75 ccm Wasser versetzt und die ölig abgeschiedene Base mit Äther aufgenommen. Man schüttelt die alkalische Flüssigkeit noch zweimal mit wenig Äther aus und trocknet dann die vereinigten ätherischen Auszüge zwölf Stunden lang über Kali. Das beim Abdestillieren des Äthers hinterbleibende gelbe Öl wird im Vakuum fraktioniert. Der Siedepunkt liegt unter 12 mm Druck bei 188° (Temperatur des Luftbades etwa 250°). Ausbeute 19 g, entsprechend 96% der Theorie. Das erhaltene dicke, farblose Öl erstarrt nach kurzem Stehen im Vakuum über Kali und konz. Schwefelsäure zu einer harten, weißen strahlig krystallinischen Masse von widerlich basischem Geruch, die beim Erwärmen gegen 50° sintert und bei 58°—59° schmilzt. Auch beim Stehen an der Luft wird die Base unter spontaner Erwärmung fest, färbt sich aber dabei infolge von Oxydation oberflächlich gelb. Stimmende Zahlen bei der Analyse gab darum nur ein frisch destilliertes, im evakuierten Exsikkator erstarrtes Präparat.

0,2522 g Substanz gaben 0,7818 g CO_2 und 0,1599 g H_2O.
0,2516 g Substanz gaben 29,6 ccm N bei 16° und 757 mm B.

	Berechnet für $C_{13}H_{14}N_2$:	Gefunden:
C	78,79	79,14 %
H	7,07	7,05 „
N	14,14	13,66 „.

Benyhydrylhydrazin ist schwer löslich in Wasser, aber mit Wasserdämpfen flüchtig, leicht löslich in Äther, Alkohol, Benzol und Chloroform, etwas schwerer in Ligroïn. Die wässrige Lösung reduziert ammoniakalische Silberlösung und Fehling'sche Lösung bei Zimmertemperatur erst nach mehrstündigem Stehen, augenblicklich dagegen beim Erhitzen.

Während die Base im Vakuum völlig unzersetzt destilliert, wird sie beim Erhitzen unter gewöhnlichem Druck total zerstört; schon bei gelindem Erwärmen entweichen Ströme von Stickstoff und Ammoniak. Erhitzt man sodann einige Zeit zum Sieden bis zum Aufhören der Gasentwicklung, so erstarrt die Flüssigkeit beim Erkalten zu langen, weißen, stickstofffreien Nadeln, die, abgesaugt und mit Äther ausgewaschen, bei 209° schmelzen. Durch Umkristallisieren aus viel Alkohol werden lange, weiße Prismen vom gleichen Schmelzpunkt erhalten; aus wenig Benzol kristallisiert die Substanz in dicken, durchsichtigen, glänzenden Tafeln. Letztere werden langsam schon beim Liegen an der Luft, rascher im Vakuum matt und trübe unter Abgabe von Benzol und schmelzen nach dem Trocknen bei 110° gleichfalls bei 209°. Die Verbindung besitzt somit die Eigenschaften des Tetraphenyläthans und, wie nachstehende Analyse zeigt, auch dessen Zusammensetzung.

0,1412 g Substanz gaben 0,4831 g CO_2 und 0,0820 g H_2O.

	Berechnet für $C_{26}H_{22}$:	Gefunden:
C	93,41	93,31 %
H	6,59	6,45 „.

2 g Benzhydrylhydrazin lieferten bei halbstündigem Erhitzen 0,4 g Tetraphenyläthan, entsprechend 23,7 %. Neben Tetraphenyläthan entstehen dabei auch beträchtliche Mengen Diphenylmethan. Letzteres findet sich in dem ätherischen Filtrat und bleibt beim Verdunsten desselben zunächst als gelbes Öl mit dem bekannten, an Orangen erinnernden Geruch zurück, das beim Abkühlen mit Eis zu langen, prismatischen Nadeln vom Schmelzp. 26° erstarrt. Dieselben wurden nach dem Abpressen zwischen Filtrierpapier direkt analysiert.

0,2404 g Substanz gaben 0,8165 g CO_2 und 0,1498 g H_2O.

	Berechnet für $C_{13}H_{12}$:	Gefunden:
C	92,86	92,63 %
H	7,14	6,92 „.

Besonders bemerkenswert ist die bereits erwähnte Unbeständigkeit des Benzhydrylhydrazins an der Luft und gegen heiße Mineralsäuren. Läßt man die feste, in reinem Zustande schneeweiße Base nur einige Minuten an der Luft stehen, so färbt sie sich sofort von außen her gelb, wird schmierig und verwandelt sich allmählich unter schwacher Gasentwicklung in ein gelbes, noch nicht näher untersuchtes Öl. Die äußerst leichte Zersetzlichkeit durch Säuren zeigt folgender Versuch:

2,3 g ($^1/_{100}$ Mol.) salzsaures Benzhydrylhydrazin wurden eine halbe Stunde lang mit 100 ccm verdünnter Salzsäure (spez. Gewicht 1,11) am Rückflußkühler gekocht. Beim Anwärmen löste sich die Hauptmenge des Salzes zunächst klar auf, darauf trübte sich aber die Flüssigkeit sofort wieder, und schon nach viertelstündigem Kochen war alles salzsaure Benzhydrylhydrazin verschwunden und in ein braunes Öl verwandelt, während die salzsaure Lösung wieder völlig klar wurde. Beim Stehen über Nacht hatten sich dicke, glänzende Kristalle, offenbar Hydrazinchlorid, abgeschieden, die sich beim Verdünnen mit Wasser leicht wieder auflösten. Die Flüssigkeit ward nunmehr mit Äther ausgeschüttelt und die ätherische Lösung nach dem Trocknen mit entwässertem Glaubersalz im Vakuum fraktioniert. Bei 163° unter 13 mm Druck (Temperatur des Luftbades etwa 200°) ging ein farbloses Öl über von angenehm aromatischem Geruch. Dasselbe erstarrte in einer Kältemischung aus Eis und Kochsalz zu einer weißen, strahlig kristallinischen Masse. Letztere blieb auch beim Stehen in Eiswasser fest und schmolz erst wieder bei 14°. Engler und Bethge[1]) geben für das auf anderem Wege bereitete α-Chlordiphenylmethan gleichfalls 14° als Schmelzpunkt an. Eine Chlorbestimmung bestätigte überdies die erwartete Zusammensetzung.

0,1339 g Substanz gaben 0,0929 g AgCl (Carius).

	Berechnet für $C_{13}H_{11}Cl$:	Gefunden:
Cl	17,53	17,16 %.

Die wäßrige salzsaure Lösung wurde durch kurzes Erwärmen auf dem Wasserbad von dem darin gelösten Äther befreit und darauf mit Benzaldehyd geschüttelt. Hierbei

[1]) Ber. 7, 1128.

schied sich sofort gelbes Benzaldazin ab. Dasselbe schmolz schon in rohem Zustande bei 92° unter geringem Sintern von 90° an, so daß eine weitere Reinigung und Analyse überflüssig schien.

2,3 g salzsaures Benzhydrylhydrazin gaben 1,4 g α-Chlordiphenylmethan (ber. 2,0 g) und 1,72 g Benzaldazin (ber. 2,08 g), entsprechend 82,7 %.

Die Leichtigkeit, mit der Benzhydrylhydrazin in α-Chlordiphenylmethan und Hydrazinchlorid schon bei so kurzem Kochen mit verdünnter Salzsäure nahezu quantitativ zerfällt, ist in mehr als einer Hinsicht bemerkenswert. Zwar werden auch Benzylhydrazin und seine Homologen durch Mineralsäuren in gleichem Sinne gespalten, indessen bedarf es dazu längeren, anhaltendenden Kochens, und selbst dann ist die Hydrolyse nur unvollständig.[1]) Man kann ferner, wie Wohl und Oesterlin[2]) vorschreiben, salzsaure Lösungen von Benzylhydrazin ohne Gefahr auf dem Wasserbad eindampfen, ein gleicher Versuch mit Benzhydrylhydrazin bei Gegenwart von überschüssiger Salzsäure würde nur Hydrazinchlorid liefern.) Man sollte weiter erwarten, daß auch Benzhydrylamin beim Kochen mit Salzsäure in ähnlicher Weise unter Abspaltung von α-Chlordiphenylmethan in Chlorammonium übergeführt werde; das Experiment bestätigte indessen diese Vermutung keineswegs. Man kann Benzhydrylamin acht Tage lang ununterbrochen mit verdünnter Salzsäure kochen, ohne irgend bemerkenswerte Mengen eines Öls oder Salmiak dabei zu erhalten; das Amin erleidet vielmehr unter diesen Umständen so gut wie keine Zersetzung.

Verhalten von Benzhydrylhydrazin gegen Quecksilberoxyd.

I. 2 g ($^1/_{100}$ Mol.) frisch dargestelltes Benzhydrylhydrazin wurden in 20 ccm Benzol gelöst und diese Lösung bei Zimmertemperatur allmählich mit 4,3 g ($^2/_{100}$ Mol.) Quecksilberoxyd

[1]) Dies. Journ. [2] 62, 99.
[2]) Ber. 33, 2739.

versetzt. Letzteres wird rasch reduziert; die Flüssigkeit erwärmt sich dabei merklich unter lebhafter Gasentwicklung. Nachdem alles Quecksilberoxyd eingetragen, wurde noch eine Stunde lang auf dem Wasserbad am Rückflußkühler gekocht und dann heiß filtriert. Aus dem gelbgefärbten Filtrat schieden sich beim Abkühlen farblose, dicke, glänzende Tafeln aus. Die Kristalle verloren ihren Glanz schon beim Liegen an der Luft unter Abgabe von Benzol; das Kristall-Benzol wurde durch Trocknen bei 110° völlig entfernt. Die Substanz (0,8 g) schmolz darauf glatt bei 209°. Es lag somit Tetraphenyläthan vor. Aus der Mutterlauge wurden beim Eindampfen noch 0,1 g eines weniger reinen Produkts gewonnen: dasselbe schmolz nach dem Trocknen bei 110° schon bei 206° unter vorherigem Sintern. Andere Verbindungen, so namentlich Diphenylketazin, konnten darin nicht aufgefunden werden.

Es wurde nunmehr versucht, durch vorsichtiges Arbeiten unter guter Kühlung eventuelle Zwischenprodukte zu fassen.

II. 2 g Benzhydrylhydrazin wurden in 40 ccm Benzol gelöst und unter Kühlung mit Eiswasser ganz allmählich 4,3 g Quecksilberoxyd eingetragen. Es trat gleichfalls sofort Reaktion ein, das Quecksilberoxyd ward geschwärzt, und die Flüssigkeit färbte sich gelb unter schwacher Gasentwicklung. Nach mehrstündigem Stehen in der Kälte wurde filtriert und das Filtrat in zwei Teile geteilt. Der eine Teil wurde unter Rückfluß auf dem Wasserbad gekocht; hierbei entwickelte sich kein Gas. Der andere Teil ward unter Durchsaugen eines trocknen Luftstroms in der Kälte verdunstet, wobei neben ziemlich viel gelbem Öl nur wenig einer festen, farblosen, kristallinischen Substanz hinterblieb. Letztere schmolz, bei 110° getrocknet, bei 209°, war also Tetraphenyläthan; das gelbe Öl dagegen verdankt seine Entstehung offenbar einer nachträglichen Oxydation unveränderter Base durch den Luftsauerstoff. Aus diesem Versuch folgt, daß es auch bei vorsichtiger Oxydation mit Quecksilberoxyd nicht gelingt, Benzhydrylhydrazin unter Erhaltung der Stickstoffkette etwa in Diphenylmethylenhydrazin bezw. Diphenylmethylentetrazon[1]) überzuführen.

[1]) Dies. Journ. [2] 44, 201.

Salze des Benzhydrylhydrazins.

Salpetersaures Benzhydrylhydrazin,

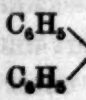
Benzhydrylhydrazinnitrat ist, wie bereits erwähnt, infolge seiner Schwerlöslichkeit in kaltem Wasser zur Abscheidung der Base besonders geeignet. In heißem Wasser ist das Salz leicht löslich und kristallisiert daraus beim Abkühlen in schönen, silberglänzenden Blättern, die bei 182°–183° unter Zersetzung schmelzen. In Alkohol löst es sich bereits in der Kälte leicht auf, noch leichter beim Erwärmen.

0,1660 g Substanz gaben 23,8 ccm N bei 18° und 756 mm B.

	Berechnet für $C_{13}H_{15}O_3N_3$:	Gefunden:
N	16,09	16,47 %.

Die Löslichkeit in kaltem Wasser ist so gering, daß das Nitrat selbst aus einer Benzhydrylhydrazinchlorid-Lösung (1 : 500) auf Zusatz von verdünnter Salpetersäure nach einigem Stehen ausfällt; in der Verdünnung (1 : 1000) freilich tritt keine Fällung mehr ein.

Salzsaures Benzhydrylhydrazin,



Dieses Salz ist schon in kaltem Wasser wie auch in Alkohol beträchtlich löslich und darum zur Isolierung und Reinigung des Benzhydrylhydrazins nur von untergeordneter Bedeutung, dagegen um so wertvoller zur Darstellung von Derivaten. Man erhält es am leichtesten durch Einleiten von trockenem Salzsäuregas in die ätherische Lösung der freien Base unter Eiskühlung. Der entstehende weiße, flockige Niederschlag kristallisiert aus wenig heißem Alkohol in unansehnlichen, feinen, filzigen Nadeln, die bei 209° unter Zersetzung schmelzen. Die wäßrige Lösung trübt sich beim Erhitzen und zeigt dabei den unangenehmen Geruch der freien Base; indessen läßt sich salzsaures Benzhydrylhydrazin bei raschem Arbeiten auch aus wenig siedendem Wasser unzersetzt umkristallisieren.

0,1345 g Substanz gaben 15 ccm N bei 23° und 755 mm B.
0,1667 g Substanz gaben 18 ccm N bei 22° und 755 mm B.
0,1698 g Substanz gaben 0,1013 g AgCl (Carius).

	Berechnet für $C_{13}H_{15}N_2Cl$:	Gefunden:	
N	11,94	12,48	12,15 %
Cl	15,14	14,76	—.

Ein Bichlorid, wie beim Benzylhydrazin[1]), konnte nicht erhalten werden.

Pikrinsaures Benzhydrylhydrazin,

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>\!CH.NH.NH_2,\ C_6H_2(NO_2)_3OH.$$

Entsteht in quantitativer Ausbeute beim Vermischen konzentrierter Lösungen von Benzhydrylhydrazin und Pikrinsäure in Benzol als gelber, kristallinischer Niederschlag. In Wasser ist das Pikrat schwer löslich, sehr leicht dagegen in siedendem Alkohol, aus dem es sich beim Erkalten in grüngelben derben, glänzenden Tafeln größtenteils wieder abscheidet. Die Substanz schmilzt bei 160° unter Zersetzung.

0,2138 g Substanz gaben 31 ccm N bei 22° und 754 mm B.

	Berechnet für $C_{19}H_{17}O_7N_5$:	Gefunden:
N	16,39	16,29 %.

Oxalsaures Benzhydrylhydrazin.

Eine Lösung der freien Base in wenig Alkohol wird mit einer konzentrierten, alkoholischen Oxalsäure-Lösung versetzt. Die Mischung erstarrt sofort zu einem dichten, weißen Krystallbrei. Man kristallisiert entweder aus Wasser oder aus ziemlich viel Alkohol um; das Oxalat ist in beiden Medien in der Kälte schwer löslich und scheidet sich besonders schön aus Wasser ab in feinen, seideglänzenden Nadeln oder dünnen Prismen, die bei 169° unter Zersetzung schmelzen.

Das Salz hat, ähnlich dem Methylhydrazinoxalat[2]), keine normale Zusammensetzung.

0,1010 g Substanz (aus Wasser kristallisiert) gaben 0,2386 g CO_2 und 0,0533 g H_2O.

---

[1]) Dies. Journ. [2] 63, 431.
[2]) Harries u. Haga, Ber. 31, 61.

0,1777 g Substanz (aus Wasser kristallisiert) gaben 16,4 ccm N bei 17° und 751 mm B.

0,1474 g Substanz (aus Alkohol kristallisiert) gaben 14 ccm N bei 24° und 753 mm B.

Berechnet für $(C_6H_5)_2CH.NH.NH_2$, $C_2O_4H_2$:
C 62,50 H 5,56 N 9,72 %

Berechnet für $[(C_6H_5)_2CH.NH.NH_2]_2$, $C_2O_4H_2$:
C 69,14 H 6,17 N 11,52 %

Gefunden: C 64,43 H 5,35 N 10,58 10,55 %.

Salpetrigsaures Benzhydrylhydrazin,

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>\!CH.NH.NH_2,\ HNO_2.$$

2,3 g reines Benzhydrylhydrazinchlorid werden in 30 ccm Wasser unter gelindem Erwärmen gelöst, die Lösung sodann durch Eiswasser abgekühlt und mit einer gleichfalls eiskalten konzentrierten wässrigen Lösung von 0,8 g (ber. 0,69 g) Natriumnitrit versetzt. Sofort scheidet sich salpetrigsaures Benzhydrylhydrazin in farblosen, glänzenden Blättchen aus. Nach etwa halbstündigem Stehen wird der Niederschlag abgesaugt, mit Eiswasser ausgewaschen und im Vakuum über Kali und Schwefelsäure getrocknet. Ausbeute 1,5 g entsprechend 61 %. Schmelzp. 83°—84° unter lebhaftem Aufschäumen. Benzhydrylhydrazinnitrit ist wenig beständig. An der Luft wird es bald gelb und schmierig, beim Aufbewahren in einem evakuierten Exsikkator ist es etwas länger haltbar.

0,1740 g Substanz gaben 0,4042 g CO_2 und 0,0918 g H_2O.
0,1644 g Substanz gaben 24,7 ccm N bei 24° und 753 mm B.
0,2139 g Substanz gaben 32,4 ccm N bei 18° und 738 mm B.

	Berechnet für $C_{13}H_{13}O_2N_3$:	Gefunden:	
C	63,67	63,35	—
H	6,12	5,86	—
N	17,14	16,69	16,98 %.

Die Substanz ist beträchtlich löslich in kaltem Wasser, spielend löslich in Alkohol und unlöslich in Äther. Versetzt man die wäßrige Lösung des Nitrits mit Natronlauge, so scheidet sich freies Benzhydrylhydrazin als Öl ab, ganz wie aus den Lösungen der übrigen Salze. Mit verdünnter Schwefelsäure übergossen, entwickelt die Verbindung keine salpetrige

Säure, vielmehr entsteht, zumal bei gelindem Erwärmen eine milchig trübe Flüssigkeit, die sich beim Kochen klärt unter Abscheidung eines gelblichen Öls und Entwicklung reichlicher Mengen von Stickstoffwasserstoff. Verdünnte Essigsäure dagegen führt Benzhydrylhydrazinnitrit in kalter wäßriger Lösung unter Abspaltung von einem Molekül Wasser in Nitrosobenzhydrylhydrazin über.

1 g salpetrigsaures Benzhydrylhydrazin wurde in 100 ccm kaltem Wasser gelöst und mit 10 ccm verdünnter Essigsäure angesäuert. Die Mischung trübte sich sofort, und nach einstündigem Stehen hatten sich 0,5 g entsprechend 54% Nitrosobenzhydrylhydrazin abgeschieden in Form eines flockigen, schwach gelblichen Niederschlags. Derselbe kristallisierte aus Ligroïn in langen, farblosen, glänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 92° bis 93°.

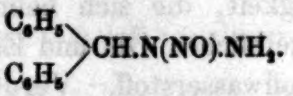
Dementsprechend liefert auch bei der oben beschriebenen Darstellung des salpetrigsauren Benzhydrylhydrazins die Mutterlauge beim Ansäuern mit verdünnter Essigsäure noch durchschnittlich 0,4 g entsprechend 18% der Nitrosoverbindung. Das so gewonnene Rohprodukt schmilzt gegen 90°, ohne sich dabei wie das Nitrit unter lebhafter Gasentwicklung zu zersetzen und gab, nach dem Trocknen im Vakuum unmittelbar der Analyse unterworfen, folgende Zahlen:

0,2199 g Substanz gaben 35 ccm N bei 17° und 745 mm B.

	Berechnet für $C_{13}H_{12}ON_2$:	Gefunden:
N	18,50	18,10 %.

Dagegen läßt sich Benzhydrylhydrazinnitrit durch Kochen mit Alkohol nicht in Nitrosobenzhydrylhydrazin überführen. 1,2 g salpetrigsaures Benzhydrylhydrazin wurden mit 10 ccm Alkohol sechs Stunden lang am Rückflußkühler gekocht. Die Lösung färbte sich dabei gelb. Beim Abdampfen des Alkohols hinterblieb ein gelber, von wenigen Kristallen durchsetzter Sirup. Mit siedendem Ligroïn ließ sich indessen daraus kein Nitrosobenzhydrylhydrazin ausziehen. Auch durch direktes, anhaltendes Kochen des Nitrits mit Ligroïn konnte das Nitrosohydrazin nicht erhalten werden.

Nitrosobenzhydrylhydrazin,



Zur direkten Gewinnung verfährt man folgendermaßen: Eine Lösung von 2,3 g Benzhydrylhydrazinchlorid in 30 ccm Wasser wird mit etwa 3 ccm verdünnter Essigsäure angesäuert und unter Eiskühlung eine Lösung von 0,8 g Natriumnitrit in wenig Wasser zugegeben. Der dichte, weiße Niederschlag wird nach mehrstündigem Stehen abgesaugt und nach dem Trocknen im Vakuum aus 70 ccm siedendem Ligroïn umkristallisiert. Man erhält durchschnittlich 1,4 g Rohprodukt und daraus etwa 1 g reines Nitrosobenzhydrylhydrazin entsprechend einer Ausbeute von 44%. Die einmal aus Ligroïn umkristallisierte Substanz wurde zur Analyse im Vakuum getrocknet und schmolz bei 92°—93°.

0,2129 g Substanz gaben 0,5356 g CO_2 und 0,1117 g H_2O.
0,3127 g Substanz gaben 50,5 ccm N bei 17° und 756 mm B.

	Berechnet für $C_{13}H_{13}ON_3$:	Gefunden:
C	68,72	68,61 %
H	5,73	5,83 „
N	18,50	18,64 „.

Nitrosobenzhydrylhydrazin ist sehr schwer löslich in Wasser, leicht löslich bereits in der Kälte in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol, schwer löslich in kaltem, ziemlich leicht in warmem Ligroïn und kristallisiert aus letzterem in langen, farblosen, glänzenden Nadeln. Versetzt man die alkoholische Lösung mit Eisenchloridlösung, so entsteht eine schöne, dunkle Purpurfärbung, wie bei Nitrosobenzylhydrazin.[1]) Die Verbindung gleicht diesem ferner in ihrer Beständigkeit an der Luft und gegen Alkalien[2]) und unterscheidet sich dadurch deutlich von dem so zersetzlichen Nitrit.

---

[1]) Dies. Journ. [2] 63, 432.
[2]) Ber. 33, 2741.

(Schluß folgt.)

Über die Konstitution der sogenannten primären Dinitrokohlenwasserstoffe $R.CHN_2O_4$;

von

Giacomo Ponzio.

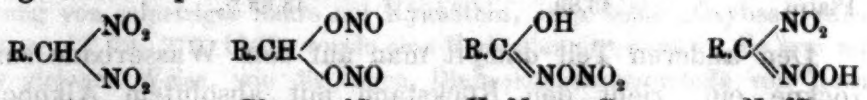
Die Resultate der Versuche, welche ich in dieser Mitteilung veröffentliche, bestätigen, daß sich durch die Einwirkung des Wassers auf die Kaliumsalze der sogenannten primären Dinitrokohlenwasserstoffe $R.CHN_2O_4$ Ammoniak, Kaliumnitrit und das Kaliumsalz der Säure R.COOH bilden.

Andererseits habe ich schon in meinen vorhergehenden Arbeiten gezeigt, daß sich in den sogenannten primären Dinitrokohlenwasserstoffen (wie auch in deren Salzen) eine einzige NO_2-Gruppe befindet[1]), und daß sie durch Reduktion mit Aluminiumamalgam die Monoamine $R.CH_2NH_2$ geben, wobei sich als Zwischenprodukt die Aldoxime R.CH(NOH) bilden.[2])

Außerdem hatte ich durch einfache Einwirkung von Hitze auf Phenyldinitromethan, $C_6H_5.CHN_2O_4$, Benzaldehyd, und, durch Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure, Benzoesäure erhalten.[3])

Alle diese Tatsachen erlauben den Schluß zu ziehen, daß die sogenannten primären Dinitrokohlenwasserstoffe 1. eine einzige NO_2-Gruppe, 2. ein einziges, direkt an Kohlenstoffatom gebundenes Stickstoffatom, 3. ein Sauerstoffatom, direkt an Kohlenstoffatom gebunden, 4. eine Oximidogruppe enthalten.

Die bis jetzt vorgeschlagenen Konstitutionsformeln der sogenannten primären Dinitrokohlenwasserstoffe:

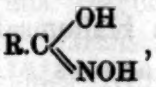


ter Meer[4]) Chancel[5]) V. Meyer[6]) Nef[7])

[1]) Gazz. chim. Ital. **31**, II, 133 (1901).
[2]) Dies. Journ. [2] **65**, 197 (1902).
[3]) Gazz. chim. Ital. **31**, II, 133 (1901).
[4]) Ann. Chem. **181**, 1 (1876. [5]) Compt. rend. **86**, 1407 (1878).
[6]) Lehrbuch I, 623 (1893). [7]) Ann. Chem. **280**, 282 (1894).

stimmen nicht gut mit den Schlüssen überein, zu welchen mich die Resultate meiner Versuche geführt haben, Versuche, welche andererseits besser erklärt werden, wenn man annimmt, daß die sogenannten primären Dinitrokohlenwasserstoffe Nitrohydroxamsäuren sind:

Auch V. Meyer (a. a. O.) hielt die sogenannten primären Dinitrokohlenwasserstoffe für Derivate der Hydroxamsäure



war jedoch der Meinung, daß die NO_2-Gruppe den Wasserstoff der Oximidogruppe ersetzt bei Bildung von Salpetersäureester der Hydroxamsäure, während es mir viel wahrscheinlicher vorkommt, daß die Nitrogruppe sich an Stelle des Wasserstoffs vom alkoholischen Hydroxyl befindet.

Dinitropropankalium, $CH_3.CH_2.CKN_2O_4$.

5 g des reinen Salzes erhitzt man eine Stunde lang im geschlossenen Rohre auf 105°—110° mit 10 ccm destilliertem Wasser. Die erhaltene klare Lösung wäscht man wiederholt mit Äther (welcher ein wenig Propionsäure und eine sehr kleine Menge eines stickstoffhaltigen Produktes, wahrscheinlich Propionaldoxim, herauslöst), darauf teilt man in zwei Teile. In einem Teile weist man die Gegenwart von Ammoniak nach, durch Destillieren mit Kaliumhydroxyd, Auffangen des Destillates in Salzsäure und Umwandlung des so erhaltenen Ammoniumchlorids in Ammoniumchloroplatinat.

	Berechnet für $PtCl_6(NH_4)_2$:	Gefunden:
Platin	43,89	43,63 %.

Den anderen Teil dampft man auf dem Wasserbade zur Trockne ein, zieht den Rückstand mit absolutem Alkohol aus, wobei das Kaliumnitrit ungelöst zurückbleibt, das man in Silbernitrit überführt und nach der Kristallisation aus Wasser analysiert.

	Berechnet für $AgNO_2$:	Gefunden:
Silber	70,13	69,89 %.

Aus der alkoholischen Lösung erhält man Kaliumpropionat, welches in Silberpropionat umgewandelt und nach der Kristallisation aus Wasser analysiert wird:

	Berechnet für $C_3H_5O_2Ag$:	Gefunden:
Silber	59,66	59,41 %.

Dinitrobutankalium, $CH_3.(CH_2)_2.CKN_2O_4$.

Auf demselben Wege, wie vorhergehend beschrieben, erhält man Ammoniak, Kaliumnitrit und Kaliumbutyrat, welche man in Ammoniumchlorid, Silbernitrit und Silberbutyrat umwandelt und nach der Kristallisation aus Wasser analysiert.

	Berechnet für NH_4Cl:	Gefunden:
Chlor	66,35	66,39 %.
	Berechnet für $AgNO_2$:	Gefunden:
Silber	70,13	70,04 %.
	Berechnet für $C_4H_7O_2Ag$:	Gefunden:
Silber	55,38	55,40 %.

Im Äther, mit dem das Reaktionsprodukt gewaschen wurde, findet sich etwas Buttersäure und eine kleine Menge einer stickstoffhaltigen Flüssigkeit, welche bei 150° siedet und wahrscheinlich Butyraldoxim ist.

Dinitrononankalium, $CH_3.(CH_2)_7.CKN_2O_4$.

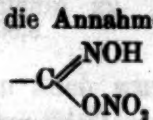
Auch aus diesem Salze erhielt man Kaliumnitrit und Ammoniak, welche wie im vorhergehenden Falle erkannt wurden.

Nähere Angaben darüber findet man in der „Gazzetta Chimica".

Turin, Universitätslaboratorium.

Anmerkung:

Gelegentlich meiner Untersuchung über die erschöpfende Einwirkung von salpetriger Säure auf Kyanäthin, resp. seine „Oxybase" (dies. Journ. [2] 39, 276, 1889) wurde eine Verbindung gewonnen, die von mir in gleicher Weise, wie die sogen. Dinitrokohlenwasserstoffe von Herrn Ponzio, gedeutet wurde. Auf Grund der Reduktion dieser scheinbaren Dinitro-Oxybase zu einem Oxim und ihrer Zersetzung in Carbonsäure durch Salzsäure machte ich die Annahme, daß in jener der Komplex



enthalten sei (vgl. a. a. O. S. 282). E. v. Meyer.

Zur Jodometrie des Hydrazins;

von

E. Rupp.

R. Stollé veröffentlichte im Septemberhefte dieser Zeitschrift[1]) eine titrimetrische Bestimmung von Hydrazin und dessen Salzen mittels Jodlösung unter Zusatz von Natrium- oder Kaliumbikarbonat.

Dasselbe Thema ist bereits im Wintersemester 1901/2 von einem meiner Schüler, Herrn Dr. Spieß, bearbeitet worden, die betr. Resultate sind in dessen Dissertation[2]), welche zu Anfang August im Drucke erschien, niedergelegt.

Der diesbezügliche Text, welcher Herrn Stollé allerdings nicht bekannt sein konnte, weil anderweitig noch nicht veröffentlicht, lautet:

4,9996 g kristallisiertes Hydrazinsulfat wurden mit Hülfe von 6 g Monokaliumkarbonat in 200 ccm Wasser gelöst und hiermit nachstehende Versuche ausgeführt, welche den quantitativen Verlauf der Reaktion:

$$NH_2—NH_2 + 2H_2O + 4J = N_2 + 4HJ + 2H_2O$$

dartun sollten.

2 ccm der Lösung wurden mit einem Überschuß von $n/_{10}$-Jodlösung verschieden lange Zeitintervalle stehen gelassen und der Überschuß an Jod durch Rücktitration mit Thiosulfat bestimmt. Zur Neutralisation der entstehenden JH waren Natriumkaliumtartrat, Natriumacetat und Natriumbikarbonat verwertet worden, wovon indeß nur die beiden ersteren sich als tauglich erwiesen, wie nachstehende Tabelle zeigt:

I. Natriumbikarbonat-haltige Lösung.

Reaktionsdauer:	Zusatz von $n/_{10}$-J:	Zurücktitriert $n/_{10}$-J:	Verbraucht $n/_{10}$-J:
15 Min.	25 ccm	9,31 ccm	15,69 ccm
15 „	25,01 „	8,80 „	16,21 „

[1]) Dies. Journ. [2] **66**, 332.

[2]) Über die Jodometrie von Gold und Platin, S. 28—30.

Reaktionsdauer:	Zusatz von $n/_{10}$-J:	Zurücktitriert $n/_{10}$-J:	Verbraucht $n/_{10}$-J:
15 Min.	25 ccm	8,75 ccm	16,25 ccm
15 „	25 „	8,13 „	16,87 „
30 „	25 „	8,29 „	16,71 „
30 „	25 „	8,19 „	16,81 „

II. Natriumkaliumtartrat-haltige Lösung.

10 Min.	20,55 ccm	5,2 ccm	15,35 ccm
15 „	22,21 „	6,83 „	15,38 „
15 „	20,21 „	4,84 „	15,37 „
1 Stunde	21,52 „	6,13 „	15,39 „
		Mittel:	15,37 ccm.

III. Natriumacetat-haltige Lösung.

30 Min.	22,7 ccm	7,3 ccm	15,40 ccm

Konstanz der Resultate war also nach 15 Minuten eingetreten, so daß hiermit die richtigen Bedingungen getroffen waren.

Die Berechnung erfolgt nach dem Ansatze:

$$NH_2NH_2 = 4J$$
$$(NH_2)_2.H_2SO_4 = 4J$$
$$\frac{130{,}187\ g}{40} = J/_{10}$$

0,0032547 g Hydrazinsulfat = 1 ccm $n/_{10}$-J.

Darnach ergibt sich als Resultat:

Angewandt:	Gefunden:
0,049996 g = 100 %	0,05002 g = 100,05 %.

Eine direkte Bestimmung des Titers ist unmöglich, da mit Natriumbikarbonat als Neutralisationsmittel zu große Unregelmäßigkeiten entstehen.

5 ccm Hydrazinsulfat, direkt titriert, verbrauchten:

38,77 ccm $n/_{10}$-J
38,44 „ „
Theoretischer Werth: 38,42 „ „ .

Bei Anwendung von Natriumkalium-Tartrat und Natrium-Acetat verläuft die Reaktion zu langsam für eine direkte Titration.

Wie ersichtlich, haben auch wir die Direkttitration einer Hydrazinkarbonatlösung (aus Sulfat + Monokaliumkarbonat be-

reitet) unter Zusatz von Natriumbikarbonat ausgeführt und erhielten hierbei wohl innerhalb der statthaften Fehlergrenzen liegende Resultate, zumal wenn der Mittelwert hieraus berechnet wird.

In den zuletzt aufgeführten Versuchen entsprechen

	38,42	ccm $n/_{10}$-J	= 100 %	angewandter	Substanz
	38,44	„ „	= 100,05 %	„	„
	38,77	„ „	= 100,9 %	„	„
im Mittel	38,60	„ „	= 100,47 %	„	„

Wesentlich konstantere Resultate sind jedoch auf dem etwas umständlicheren Wege der Resttitration unter Anwendung von Natriumacetat oder Natriumkaliumtartrat als Neutralisatoren für den entstehenden Jodwasserstoff erhältlich, so daß wir dieser Arbeitsweise den Vorzug eingeräumt haben, zumal die Direktitration, wie auch Stollé bemerkt, sich gegen das Ende wesentlich verzögert, infolgedessen „erst wenn die Violettfärbung 2—4 Minuten lang bestehen bleibt, die Titration als beendigt anzusehen ist.“ Monokarbonatzusätze scheinen einen Umsetzungsvorgang mit größerem Jodverbrauch zu begünstigen, so daß leicht zu hohe Resultate erhalten werden. Es erhellt dies ganz besonders aus der Titrationsserie I, bei der die Jodabsorption im Verhältnis der Einwirkungsdauer von Jod und Bikarbonat auf die Hydrazinlösung ansteigt.

Freiburg i. B., Chemisches Universitäts-Laboratorium (Phil. Abt.).

Über die Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Äthylenbromid;

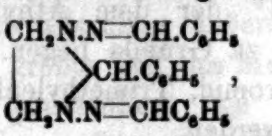
von

R. Stollé.

Vorläufige Mitteilung.

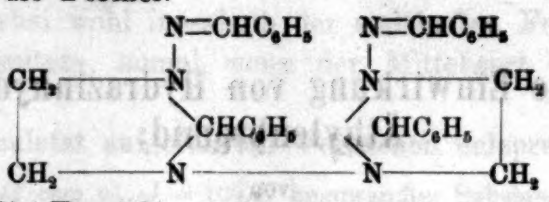
v. Rothenburg[1]) hat irrtümlicherweise angegeben, daß Hydrazinhydrat auf Methyljodid, Äthyljodid u. s. w. wie alkoholisches Kali einwirke, und hat auch bei der Einwirkung von Benzylchlorid auf Hydrazinhydrat Substitutionsprodukte des letzteren nicht erhalten können. Harries und Haga[2]) haben dann gezeigt, daß Methyljodid unter den geeigneten Bedingungen Hydrazinhydrat in Methylhydrazin und as. Dimethylhydrazin überführt und Busch[3]) ist es gelungen, as. Dibenzylhydrazin durch Einwirkung von Benzylchlorid auf Hydrazinhydrat zu erhalten.

Mono- und symm. Dialkylhydrazin lassen sich durch Erhitzen von alkylschwefelsauren Salzen mit Hydrazinhydrat[4]) bezw. Monoalkylhydrazinen darstellen. Ähnlich wirken die neutralen Ester, Methylsulfat und Äthylsulfat. Die ätherschwefelsauren Salze des Äthylenglykols u. s. w. sind nun schwer zugänglich, und ich habe daher auf das Äthylenbromid zurückgegriffen. Nach v. Rothenburg wäre Bildung von Acetylen zu erwarten gewesen. Es zeigte sich aber, daß beim Erhitzen von Hydrazinhydrat mit Äthylenbromid im geschlossenen Rohr nicht der geringste Druck entsteht, die Bildung des ungesättigten Kohlenwasserstoffs daher ausgeschlossen ist. Es lassen sich vielmehr drei Basen in Form ihrer Benzaldehydverbindungen vom Schmelzpunkt 128°, 138° und 208° herausarbeiten, von denen nach der Stickstoffbestimmung ersterer die Formel

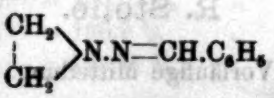


[1]) Ber. 26, 865 (1893). [2]) Ber. 31, 56 (1898).
[3]) Ber. 33, 2701 (1900). [4]) Ber. 34, 3268 (1901).

der zweiten die Formel:



der letzten die Formel:



zukommen würde. Die Einwirkung von Äthylenbromid auf Hydrazinhydrat würde also ganz entsprechend der von Methyljodid verlaufen.

Analytische Belege:

0,140 g Substanz ergaben 0,079 g H_2O und 0,4016 g CO_2.
0,154 g Substanz ergaben 21,4 ccm N bei 21,5° und 759 mm B.

	Berechnet für $C_{28}H_{22}N_4$:	Gefunden:
H	6,21	6,32 %
C	77,97	78,23 „
N	15,82	15,76 „.

0,140 g Substanz ergaben 0,082 g H_2O und 0,395 g CO_2.
0,1304 g Substanz ergaben 20 ccm N bei 21° und 747 mm B.

	Berechnet für $C_{32}H_{32}N_6$:	Gefunden:
H	6,4	6,57 %
C	76,8	76,95 „
N	16,8	17,13 „.

0,1016 g Substanz ergaben 0,063 g H_2O und 0,2754 g CO_2.
0,1434 g Substanz ergaben 24,4 ccm N bei 21° und 754 mm B.

	Berechnet für $C_9H_{10}N_2$:	Gefunden:
H	6,85	6,96 %
C	73,97	73,93 „
N	19,18	19,21 „.

o-Dihydrazine der aromatischen Reihe sind schon vor einiger Zeit von Herrn Dr. Franzen im hiesigen Institut dargestellt worden. Dem Benzaldehydkondensationsprodukt vom Schmelzp. 128° würde der dem Äthylendiamin, dem Produkt vom Schmelzp. 208° der dem Äthylenimid entsprechende Hydrazinabkömmling zu Grunde liegen. Die Untersuchungen sollen auf Propylenbromid, Trimethylenbromid, Tribromhydrin u. s. w. ausgedehnt werden.

Heidelberg, Chem. Institut der Universität, 21. Dezember 1902.

Über die Einwirkung von Alkali und Alkoholen auf Ortho-Chlornitrobenzol;

von

K. Brand.

Läßt man auf aromatische Nitrokörper Natriummethylat einwirken, so erhält man im allgemeinen die entsprechenden Azoxykörper. Bei dem Versuch, das o-Dichlorazoxybenzol nach dieser — zuerst von Mitscherlich angegebenen — Methode darzustellen, erhielt ich je nach den Versuchsbedingungen: o-Dichlorazoxybenzol, o-Dichlorazobenzol und o-Azoxyanisol. Dieses eigentümliche Verhalten des o-Chlornitrobenzols war die Veranlassung zu der folgenden Arbeit.

A) Einwirkung von Natriummethylat und Natriumäthylat auf o-Chlornitrobenzol.

I. Einwirkung von Natriummethylat auf o-Chlornitrobenzol.

1. Die Lösung enthält die doppelte Menge Natrium, die zur Bildung des o-Dichlorazoxybenzols nötig ist.

Zu 150 ccm Methylalkohol (98 %ig), die sich in einem mit Rückflußkühler versehenen Rundkolben befinden, gibt man allmählich 20,0 g metallisches Natrium. Gegen Ende der Einwirkung erwärmt man auf dem Wasserbade. Zu der siedenden Lösung gibt man durch den Rückflußkühler eine heiße Lösung von 30,0 g o-Chlornitrobenzol in 20,0 ccm Methylalkohol. Sofort tritt eine äußerst heftige Reaktion ein. Methylalkoholdämpfe entweichen in Strömen. Gleichzeitig scheidet sich ameisensaures Natrium aus und die Reaktionsmasse verwandelt sich in einen dunkelroten, dicken Brei. Man erwärmt noch 3 Stunden, wobei sich allerdings äußerst lästiges Stoßen bemerkbar macht. Der größte Teil des Methylalkohols wird am absteigenden Kühler abdestilliert und der Kolbeninhalt in kaltes Wasser gegossen. Die erstarrte rote kristallinische Masse saugt man auf der Nutsche ab. Die in Alkali löslichen

Nebenprodukte entfernt man durch Auswaschen mit Wasser. Das gebildete Amin wäscht man mit verdünnter Salzsäure und diese zum Schluß noch mit Wasser aus. Das so erhaltene Rohprodukt kristallisiert man aus siedendem Alkohol um. Man erhält in guter Ausbeute rote Nadeln, die bei 136° schmelzen. Die Chlorbestimmung ergab folgende Werte.

Angewandte Substanz: 0,100 g.
AgCl: 0,114 g = 28,19 % Cl.
Berechnet für $C_{12}H_8Cl_2N_2$: = 28,25 % Cl.

Somit war der erhaltene Körper o-Dichlorazobenzol, welcher von Chr. Wipplinger[1]) durch kathodische Reduktion des o-Chlornitrobenzols erhalten wurde. Es löst sich schwer in kaltem, leichter in heißem Alkohol. Aus Petroläther erhält man es in wunderschönen, derben Kristallen. In konzentrierter Salzsäure (30 %ig) löst es sich kaum.

Die weitere Identifizierung des erhaltenen Produktes wollte ich damit durchführen, daß ich es zum Amin reduzierte. Hierzu wandte ich das Verfahren von Boehringer und Söhne[2]) an, das auch von A. Chilesotti[3]) der genaueren Untersuchung unterworfen worden ist.

Bad: Schlankes Becherglas mit eingesetzter Tonzelle als Anodenraum.

Kathodenflüssigkeit: 5,0 g o-Dichlorazobenzol,
60,0 ccm Äthylalkohol, 96 %ig,
5,0 ccm Salzsäure, 30 %ig,
0,5 g Zinnchlorür.
Anodenflüssigkeit: 30 %ige Schwefelsäure.

Die Kathode bestand aus einem feinmaschigen Nickeldrahtnetz, die Anode war ein Bleistreifen. Die Stromdichte betrug 6—8 Amp. auf den Quadratdecimeter bei einer Spannung von 6 Volt. Die Temperatur wurde auf ungefähr 60° gehalten. Nachdem etwas mehr als die theoretische Strommenge eingeleitet worden war, verdunstete ich den Alkohol und machte die Kathodenflüssigkeit mit Natronlauge alkalisch. Bei der Destillation mit Wasserdampf ging eine geringe

[1]) Chr. Wipplinger, Inaug.-Diss. 1901. Giessen.
[2]) D.R.P. Nr. 116942 (1899); Nr. 117007 und Nr. 121885 (1900).
[3]) Chilesotti, Ztschr. f. Elektrochem. 7, 768—778 (1901).

Menge gelbes Öl über, das sich schon durch seinen intensiven Geruch als o-Chloranilin zu erkennen gab. Es wurde aus dem Destillat mit Äther ausgeschüttelt, der Äther verjagt und das rückständige Öl mit Essigsäureanhydrid und Eisessig gekocht. Beim Eingießen in Wasser kristallisierten derbe Nadeln vom Schmelzp. 87° aus. Diese waren das zuerst von Beilstein und Kurbatow[1]) erhaltene Acetylderivat des o-Chloranilins.

Der im Kolben bleibende Rückstand wurde noch heiß filtriert. Beim Erkalten schieden sich grauweiße feine Kristalle ab. Sie wurden abgesaugt und im Vakuumexsikkator getrocknet. Sie schmolzen glatt bei 133°. Diazotirt und mit R-Salz gekuppelt, lieferten sie einen roten Farbstoff. Der Körper ist also identisch mit dem von Wipplinger im hiesigen Laboratorium durch Umlagerung des auf elektrochemischem Wege erhaltenen o-Dichlorhydrazobenzols dargestellten o-Dichlorbenzidins. Die Ausbeute betrug etwa 3,0 g o-Dichlorbenzidin.

Bei der Reduktion hat sich zunächst das o-Dichlorhydrazobenzol nach folgender Gleichung gebildet:

1. $ClC_6H_4.N{=}NC_6H_4Cl + 2H = ClC_6H_4NH{-}HNC_6H_4Cl.$

Unter dem Einfluß der Salzsäure wurde dieses umgelagert in das o-Dichlorbenzidin:

2. $ClC_6H_4NH{-}HNC_6H_4Cl = (NH_2)Cl{-}C_6H_3{-}C_6H_3{-}Cl(NH_2).$

Die Bildung des Amins nach der Gleichung

3. $ClC_6H_4N{=}NC_6Cl_4Cl + 4H = 2C_6H_4ClNH_2$

ist also ganz in den Hintergrund getreten.

Die Reduktion von Azoxy- und Azobenzol zu Benzidin ist schon von Löb[2]) untersucht worden und hat zu ähnlichen Ergebnissen geführt. Schon früher hatten Schmidt und Schultz[3]) darauf hingewiesen, daß Azoxybenzol bei der Reduktion mit Zinnchlorür als Hauptprodukt Anilin, als Nebenprodukt Benzidin liefert. Azobenzol hingegen verhielt sich umgekehrt, d. h. es lieferte als Hauptprodukt Benzidin, als Nebenprodukt hingegen Anilin.

[1]) Ann. Chem. 182, 100 (1876).

[2]) Löb, Ber. 33, 2829 (1900); Ztschr. f. Elektrochem. 7, 320—328, 333—338 (1900); D.R.P. Nr. 116467 u. D.R.P. Nr. 122046 (1900).

[3]) Ann. Chem. 207, 325 (1881).

Aus den bei der Reduktion erhaltenen Resultaten geht mit Bestimmtheit hervor, daß der erhaltene Körper das o-Dichlorazobenzol ist. Er ist nach folgender Gleichung entstanden:

$$\underset{(1)\ (2)}{2C_6H_4(NO_2)Cl} + 2CH_3ONa = \underset{(2)\ \ (1)}{ClC_6H_4N{=}NC_6H_4Cl} + \underset{(1)\ \ (2)}{2HCOONa} + 2H_2O.$$

Im allgemeinen geht die Reduktion mit Natriummethylat nur bis zur Azoxystufe; wir haben es also hier mit einem Ausnahmefalle zu thun.

2. Die Lösung enthält etwas mehr als die theoretische Menge Natrium, die zur Reduktion bis zum o-Dichlorazoxybenzol nötig ist.

10,0 g metallisches Natrium werden in derselben Weise wie beim ersten Versuche in 100 ccm 98 prozent. Methylalkohol gelöst, und dieser Lösung, die man auf dem Wasserbade erwärmt, eine ebenfalls heiße Lösung von 30,0 g o-Chlornitrobenzol in 50 ccm Methylalkohol zugefügt. Auch hier tritt stürmische Reaktion ein, wenn auch nicht ganz so heftig wie im ersten Versuche. Es scheidet sich ameisensaures Natron ab und die Masse färbt sich gelbrot. Man kocht noch drei Stunden auf dem Wasserbade, destilliert dann den größten Teil des Methylalkohols ab und gießt den Rückstand in kaltes Wasser. Meist scheidet sich ein Öl aus, das nicht fest wird. Man äthert es aus und wäscht den ätherischen Auszug mit Wasser, dann mit verdünnter Salzsäure und schließlich nochmals mit Wasser. Nachdem man den Äther abdestilliert hat, löst man das zurückbleibende Öl in wenig Eisessig und stellt in Eis. Sehr bald scheiden sich gelbrote Kristalle ab, die man absaugt und aus heißem Alkohol umkristallisiert. Auf diese Weise erhält man blaßgelbe feine Nadeln, die den Schmelzp. 56° zeigen. Die Chlorbestimmung ergab folgende Werte:

Angewandte Substanz: 0,095 g,
AgCl: 0,103 g, = 26,81 % Cl.
Berechnet für die Formel $C_{12}H_8N_2OCl_2$ = 26,55 % Cl.

Somit war der erhaltene Körper das zuerst von Chr. Wipplinger[1]) erhaltene o-Dichlorazoxybenzol. Es löst sich

[1]) Wipplinger, Inaug.-Diss. (Giessen 1901).

leicht in kaltem Alkohol. Wenn es verunreinigt ist, verliert es sehr an seiner Kristallisationsfähigkeit, weshalb man es zweckmäßig zuerst aus Eisessig umkristallisiert.

Zum weiteren Beweis für die Art des erhaltenen Körpers stellte ich noch folgende Versuche an:

Ich löste 1—2 g des Körpers in etwa 30 ccm alkoholischer Kalilauge und erwärmte, dann fügte ich so lange Zinkstaub in kleinen Portionen hinzu, bis die Flüssigkeit farblos zu werden begann. Aus der filtrierten Lösung schieden sich beim Erkalten rote Nadeln ab, die abgesaugt und getrocknet wurden. Sie zeigten den Schmelzp. 136°, waren also o-Dichlorazobenzol.

Ferner reduzierte ich eine Probe elektrochemisch in saurer Lösung unter Zusatz von Zinnchlorür. Die Versuchsanordnung ist dieselbe, wie vorhin angegeben wurde.

Kathodenflüssigkeit: 5,0 g o-Dichlorazoxybenzol[1]),
60,0 ccm Alkohol, 96 %ig,
5,0 ccm konz. Salzsäure, 30 %ig,
0,5 g Zinnchlorür.

Ich arbeitete die Kathodenflüssigkeit genau so auf wie vorhin und erhielt in gleichen Mengen o-Chloranilin und o-Dichlorbenzidin. Ersteres erkannte ich am Schmelzpunkt seines Acetylderivats 87°, letzteres an seinem eigenen Schmelzp. 133°.

Ferner reduzierte ich noch nach folgender Vorschrift:

Kathodenflüssigkeit: 5,0 g o-Dichlorazoxybenzol[2]),
60,0 ccm Äthylalkohol, 96 %ig,
10,0 ccm Schwefelsäure, 10 %ig,
1,0—0,5 g Kupferpulver.

In diesem Falle diente ein Kupferdrahtnetz als Kathode und die Temperatur stieg nicht über 30°. Die sonstigen Versuchsbedingungen waren dieselben. Die Kathodenflüssigkeit wurde genau so aufgearbeitet wie vorhin. Dieses Mal erhielt ich neben sehr wenig o-Dichlorbenzidin vorwiegend o-Chloranilin.

Durch diese Versuche ist also nachgewiesen, daß der von mir nach dem unter 2. angegebenen Verfahren erhaltene Körper tatsächlich das o-Dichlorazoxybenzol war. Seine Bildung entspricht folgender Gleichung:

---

[1]) Vgl. S. 146. [2]) Vgl. S. 146.

$$4\,C_6H_4(NO_2)Cl + 3\,CH_3ONa = 2\,ClC_6H_4\overset{O}{\overset{\diagup\!\!\diagdown}{N-N}}C_6H_4Cl + 3\,HCOONa + 3\,H_2O.$$
$$\quad\;\;(1)\;(2)\qquad\qquad\qquad\quad (2)\quad (1)\;(1)\quad (2)$$

3. Die Lösung enthält das $1^1/_2$fache der theoretischen Menge Natrium, die zur Bildung der Azoxyprodukte nötig ist, jedoch ist die Lösung sehr verdünnt.

Man löst in der oben angegebenen Weise 15,0 g Natrium in 200 ccm Methylalkohol (98 %ig) und mischt diese Lösung mit einer Lösung von 30,0 g o-Chlornitrobenzol in 100 ccm Methylalkohol (98 %ig). Diese Mischung kocht man etwa vier Stunden lang auf dem Wasserbade am Rückflußkühler. Die Flüssigkeit nimmt allmählich eine gelbe Farbe an, ohne daß jedoch eine heftige Reaktion eintritt. Es scheiden sich Kristalle aus, wie ich später feststellen konnte, ein Gemisch aus ameisensaurem Natron und Kochsalz. Man destilliert den größten Teil des Alkohols ab und gießt den Rest in Wasser. Es scheidet sich eine gelbe, kristallinische Masse aus, die man absaugt und mit Wasser, verdünnter Salzsäure und nochmals mit Wasser auswäscht. Aus heißem Alkohol umkristallisiert, erhält man entweder hellgelbe Nadeln oder Blättchen, die bei 81° glatt schmelzen.

Elementaranalyse:

Angewandte Substanz: 0,1666 g.
CO_2 = 0,3960 g = 64,83 % C,
H_2O = 0,0855 g = 5,7 % H.

Berechnet für die Formel $C_{14}H_{14}O_3N_2$: 65,11 % C, 5,43 % H.

Sonach stimmt die erhaltene Analyse auf das o-Azoxyanisol. Es wurde zuerst erhalten von Starke[1]), indem er auf o-Nitroanisol Natriummethylat einwirken ließ.

Das erhaltene o-Azoxyanisol löste sich sehr leicht in heißem, schwerer dagegen in kaltem Alkohol. Beim Stehen im Licht geht seine hellgelbe Farbe allmählich in eine dunklere über.

Um es noch genauer zu identifizieren, stellte ich analog dem Verfahren von Gattermann und Rischke[2]) — die das p-Azoxyanisol darstellten — das o-Azoxyanisol her, indem ich

[1]) Dies. Journ. [2] 59, 206 (1899).
[2]) Ber. 23, 1738 (1890).

o-Nitrophenetol mit Natriummethylat behandelte. Hierbei findet folgende Reaktion statt:

$$4\,C_6H_4(\underset{(1)}{NO_2})(\underset{(2)}{OC_2H_5}) + 5\,CH_3ONa = 2(\underset{2}{CH_3O})C_6H_4\overset{O}{\overset{\diagup\!\!\!\diagdown}{\underset{1}{N}-\underset{1}{N}}}C_6H_4(\underset{2}{OCH_3})$$
$$+ 3\,HCOONa + 3\,H_2O + 2\,C_2H_5ONa.$$

Es wird also die Äthoxygruppe durch die Methoxygruppe ersetzt, indem gleichzeitig Reduktion zum Azoxyanisol stattfindet.[1]) Beide Produkte, d. h. das auf letzterem Wege und das aus dem o-Chlornitrobenzol erhaltene o-Azoxyanisol waren identisch; sie zeigten miteinander gemischt den Schmelzp. 81°.

Ferner reduzierte ich einen Teil der erhaltenen Produkte in folgender Weise:

Kathodenflüssigkeit: 5,0 g o-Azoxyanisol,
60,0 ccm Alkohol, (96 %ig),
5,0 ccm Salzsäure, (30 %ig),
0,5 g Zinnchlorür.

Die Anordnung war dieselbe, wie früher schon angegeben, als Kathode diente wieder ein Nickeldrahtnetz. Die Temperatur betrug etwa 60°. Die Aufarbeitung der Kathodenflüssigkeit wurde in der schon öfter angegebenen Weise ausgeführt. Das mit den Wasserdämpfen übergehende Öl wurde ausgeäthert und nach dem Verdunsten des Äthers mit Essigsäureanhydrid und Eisessig acetyliert. Das Acetylprodukt kristallisierte aus sehr verdünntem heißem Alkohol in farblosen Blättchen vom Schmelzp. 84°, war also o-Acetanisidin. O. Mühlhäuser[2]) gibt den Schmelzpunkt des o-Acetanisidins zu 78°, Herold[3]) zu 84° an.

Der Kolbenrückstand von der Dampfdestillation wurde noch heiß filtriert. Beim Erkalten schieden sich farblose Blättchen aus. Sie wurden abgesaugt und getrocknet. Sie zeigten den Schmelzp. 131,5°. Diazotiert und mit R-Salz gekuppelt liefern sie einen Baumwolle direkt färbenden Farbstoff. Es liegt also Dianisidin vor, welches Starke[4]) erhielt beim Umlagern des o-Hydrazoanisols mit konzentrierter Salzsäure.

---

[1]) Ber. 23, 1738 (1890).
[2]) Ann. Chem. 207, 235 (1881).
[3]) Ber. 15, 1685 (1882).
[4]) Dies. Journ. [2] 59, 207 (1899).

Wendet man folgende Kathodenflüssigkeit an:

5,0 o-Azoxyanisol,
60,0 ccm Alkohol,
10,0 ccm Schwefelsäure, (10 %ig),
1,0 g Kupferpulver,

und verwendet man ein Kupferdrahtnetz als Kathode, so erhält man sehr wenig Benzidin, dagegen als Hauptprodukt o-Anisidin. Die Temperatur wurde im letzteren Falle allerdings nicht über 30° steigen gelassen.[1])

Es besteht somit kein Zweifel, daß das erhaltene Produkt o-Azoxyanisol war. Es ist nach folgenden beiden Gleichungen gebildet:

$$1.\ a)\quad \underset{(1)}{C_6H_4(NO_2)}\underset{(2)}{Cl} + CH_3OH = \underset{(1)}{C_6H_4(NO_2)}\underset{(2)}{(OCH_3)} + HCl\ ^{2})$$

$$b)\quad HCl + NaOH = H_2O + NaCl.$$

$$2.\ 4\underset{(1)}{C_6H_4(NO_2)}\underset{(2)}{(OCH_3)} + 3CH_3ONa = 2\underset{(2)}{(CH_3O)}C_6H_4-\overset{O}{\overset{\diagup\!\!\diagdown}{\underset{(1)}{N}-\underset{(1)}{N}}}-C_6H_4\underset{(2)}{(OCH_3)}$$
$$+ 3HCOONa + 3H_2O.$$

Es ist also infolge der großen Verdünnung, in der das Natriummethylat angewandt wurde, dessen Reduktionsvermögen etwas vermindert worden. Es tritt daher erst, wie Gleichung 1. veranschaulicht, Ersatz des Chlors durch die Methoxygruppe ein. Dann erst erfolgt die Reduktion. Schon Willgerodt[3]) hat am p-Chlornitrobenzol gezeigt, daß man durch Verdünnen die reduzierende Wirkung des Methylalkohols ganz aufheben kann, doch komme ich auf diese Tatsache weiter unten noch zu sprechen.

II. Einwirkung von Natriumäthylat auf o-Chlornitrobenzol.

1. Die Lösung ist in Bezug auf Natriumäthylat konzentriert.

---

[1]) Vgl. S. 149.

[2]) Ber. 14, 2632 (1881); Ber. 15, 1004 (1882).

[3]) Willgerodt gibt für die Entstehung des p-Nitroanisols aus dem p-Chlorbenzol durch Einwirkung methylalkohol-wäßriger Kalilauge diese Gleichung an.

In 150 ccm über Calciumoxyd destillierten Alkohol löste ich 10,0 g Natrium. Zu dieser Lösung fügte ich allmählich eine Lösung von 30,0 g o-Chlornitrobenzol ln 50 cmm Alkohol, indem ich vor jedem Zusatz das Ende der heftigen Reaktion abwartete. (Man hüte sich davor, gleich die ganze o-Chlornitrobenzollösung zu dem Natriumathylat zu geben. Es tritt dann eine so heftige Reaktion ein, daß die ganze Masse aus dem Kolben geschleudert wird.) Die Reaktionsmasse färbt sich dunkelbraun. Man destilliert, nachdem man das Reaktionsgemisch noch 3 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt hat, den größten Teil des Alkohols am absteigenden Kühler ab. Den Rückstand versetzt man mit Wasser und leitet Wasserdampf durch. Es geht ein gelbes Öl über, daß sich schon durch seinen intensiven Geruch als o-Chloranilin zu erkennen gibt. Es wurde aus dem Destillat ausgeäthert und in das bei 87° schmelzende Acetylderivat umgewandelt, wie dies im Vorhergehenden schon mehrmals angegeben ist. Den Kolbeninhalt saugt man nach dem Erkalten ab und wäscht mit Wasser aus. Man erhält so ein schwarzes Pulver, welches man mit Alkohol und etwas Tierkohle am Rückflußkühler $^1/_2$ Stunde lang kocht. Aus der filtrierten Lösung scheiden sich beim Erkalten rote Nadeln ab, die nach dem Absaugen und Trocknen den Schmelzp. 136° zeigten. Ein Teil davon wurde genau so, wie früher angegeben, kathodisch in saurer Lösung unter Zusatz von Zinnchlorür reduziert.[1]) Ich erhielt o-Chloranilin und o-Dichlorbenzidin; ersteres erkannte ich an seinem Acetylderivat (Schmelzp. 87°), letzteres am Schmelzp. 133°. Somit war erwiesen, daß der erhaltene Körper o-Dichlorazobenzol[2]) war. Die Ausbeute war sehr gering. Hauptprodukt bei dieser Reaktion war das o-Chloranilin. Außerdem hatten sich auch phenolartige Produkte in ziemlicher Menge gebildet.

2. Die Lösung ist in Bezug auf Natriumäthylat sehr verdünnt.

Ich löste 10,0 g Natrium in 250,0 ccm Alkohol, der über Calciumoxyd destilliert war. Zu dieser Lösung fügte ich eine Lösung von 30,0 g o-Chlornitrobenzel in 150,0 ccm Äthyl-

[1]) Vgl. S. 146.

[2]) Wipplinger, Inaug.Diss., Giessen 1901.

alkohol. Diesmal trat keine heftige Reaktion ein. Die Mischung färbte sich beim Kochen auf dem Wasserbad allmählich dunkelbraun. Nach 4 Stunden wurde der Alkohol abdestilliert. Das o-Chloranilin trieb ich mit Wasserdampf über. Es hatte sich auch diesmal in großer Menge gebildet. Der Kolbeninhalt wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen und $^1/_2$ Stunde lang unter Zusatz von Tierkohle mit Alkohol gekocht. Aus der gelben, filtrierten alkoholischen Lösung schieden sich beim längeren Stehen feine blaßgelbe Nadeln aus, die nach dem Absaugen und Trocknen den Schmelzp. 56° zeigten. Die Ausbeute an diesem Körper war eine sehr geringe. Ein Teil davon wurde mit Zinkstaub[1]) und alkoholischer Kalilauge reduziert und lieferte das bei 136° schmelzende o-Dichlorazobenzol. Ein anderer Teil wurde der kathodischen Reduktion in salzsaurer Lösung unter Zusatz von Zinnchlorür[2]) unterworfen. Ich erhielt wiederum o-Chloranilin und das bei 133° schmelzende o-Dichlorbenzidin.

Die bei 56° schmelzenden blaßgelben Nadeln sind also o-Dichlorazoxybenzol.[3])

Heumann[4]), der ein p-chlornitrobenzolhaltiges o-Chlornitrobenzol mit alkoholischer Kalilauge behandelte, erhielt neben p-Dichlorazobenzol als Hauptprodukt o-Chloranilin. Dagegen fand er kein Dichlorazobenzol und auch kein o-Dichlorazoxybenzol.

Bis jetzt ist es mir noch nicht gelungen, das o-Azoxyphenetol zu erhalten, da das Natriumäthylat auch in großer Verdünnung ein kräftiges Reduktionsmittel ist und so die Reduktion eher erfolgt als die Substitution.

B) Einwirkung von methyl- und äthyl-alkoholisch-wäßriger Kalilauge auf o-Chlornitrobenzol.

Wie vorher erwähnt, hatte ich bei der Einwirkung von Natriummethylat o-Dichlorazoxybenzol, o-Dichlorazobenzol, sowie o-Azoxyanisol erhalten. Ich hatte gefunden, daß die Reduktionswirkung mit der Verdünnung abnahm, und so lag es nahe, daß ich versuchte,

---

[1]) Vgl. S. 149. [2]) Vgl. S. 149.
[3]) Wipplinger, Inaug.-Diss., Giessen 1901.
[4]) Ber. 5, 912 (1872).

sie ganz aufzuheben. Willgerodt[1]) hat gefunden, daß man aus p-Chlornitrobenzol das p-Nitroanisol erhält, wenn man es entweder unter Druck oder im Kolben am Rückflußkühler mit wäßrig-methyl-alkoholischer Kalilauge behandelt. Verwandte er an Stelle von Methylalkohol Äthylalkohol, so erhielt er p-Nitrophenetol. Den Verlauf dieser Substitution des Chlors gibt Willgerodt[1]) durch folgende Gleichungen wieder:

1. $C_6H_4(NO_2)Cl + CH_3OH = HCl + C_6H_4(NO_2)(OCH_3)$
   (1) (4) (1) (4)

2. $HCl + KOH = KCl + H_2O$.

Im folgenden Teil der Arbeit sind nun Versuche gemacht, die mit verdünnten alkoholischen Kalilaugen ausgeführt sind, um zu sehen, ob die alkoholische Kalilauge auch dem o-Chlornitrobenzol gegenüber die reduzierende Kraft mit der Verdünnung einbüßt.

I. Einwirkung von methylalkoholisch-wäßriger Kalilauge auf o-Chlornitrobenzol.

100,0 o-Chlornitrobenzol löste ich in 200,0 ccm Methylalkohol und gab hierzu eine Lösung von 40,0 g Kaliumhydroxyd in 200,0 ccm Wasser und 300,0 ccm Methylalkohol. Diese Mischung kochte ich 26—30 Stunden lang am Rückflußkühler auf dem Wasserbade. Allmählich nahm dabei die Reaktionsmasse eine dunkelrotgelbe Farbe an. Es fand auch geringe Abscheidung von Kochsalz, wie ich später feststellen konnte, statt. Nach Verlauf der 26—31 Stunden destillierte ich den größten Teil des Alkohols ab. Das unveränderte o-Chlornitrobenzol trieb ich mit Wasserdämpfen über. Dabei ging aber auch o-Nitroanisol mit über. Ich fing die ersten 20 g übergehendes Öl gesondert auf (I.), den Rest kann man entweder noch vollständig mit Wasserdampf übertreiben — was allerdings sehr viel Zeit in Anspruch nimmt, aber auch sofort ein sehr reines Produkt liefert — oder man äthert den Rest nach dem Erkalten aus. Den ätherischen Auszug wäscht man mit Wasser, verdünnter Salzsäure und zum Schluß nochmals mit Wasser und trocknet den ätherischen Auszug mit Chlorcalcium (II.). Den Äther verdampft man und destilliert

[1]) Ber. 14, 2632 (1881) und Ber. 15, 1004 (1882).

das Öl. Nach zweimaligem Fraktionieren zeigt es den konstanten Siedep. 265°, ist also reines o-Nitroanisol. Das Destillat I. geht trotz wiederholter Destillation immer bei 260° über, stellt also ein durch o-Chlornitrobenzol verunreinigtes o-Nitroanisol dar. Durch fraktionierte Destillation ist es sehr schwer, diese beiden Produkte zu trennen. Von dem bei 265° übergehenden o-Nitroanisol wurde eine Elementaranalyse ausgeführt, die folgende Werte ergab:

Angewandte Substanz: 0,1175 g.

CO_2 = 0,286 g = 54,77 % C

H_2O = 0,0490 g = 4,63 % H.

Berechnet für die Formel $C_7H_7NO_3$: 54,99 % C, 4,58 % H.

Diese Werte stimmen also mit der Annahme überein, daß das erhaltene Öl o-Nitroanisol ist.

Um seine Identität bestimmt festzustellen, behandelte ich es noch folgendermaßen:

Kathodenflüssigkeit:

10,0 g o-Nitroanisol,

100,0 ccm Alkohol, 70 %ig,

2,5 g Natriumacetat, welches in wenig Wasser gelöst war.

Kathode war ein Nickeldrahtnetz, Anode ein Bleiblech. Die Anodenflüssigkeit bestand aus konzentrierter Sodalösung. Die Stromdichte betrug etwa 8 Amp. auf den qdcm. Die Temperatur betrug etwa 70°—80°. Nachdem ich etwa 8 Amp.-St. eingeleitet hatte, destillierte ich den Alkohol ab und goß das erhaltene Öl in kaltes Wasser, wo es sehr bald erstarrte. Die rote krystallinische Masse wurde abgesaugt und auf dem Saugtrichter mit Wasser ausgewaschen. Behufs weiterer Reinigung löste ich sie in konzentrierter Salzsäure, welche sie mit roter Farbe aufnahm. In konzentrierter Salzsäure ist nur das o-Azoanisol, nicht dagegen das o-Azoxyanisol löslich, wie P. Starke[1]) festgestellt hat. Die salzsaure Lösung filtrierte ich durch Asbestwolle und fällte im Filtrat das o-Azoanisol mit Wasser aus. Die abgesaugte und getrocknete Masse wurde aus wenig Alkohol umkristallisiert und schließlich vom Schmelzp. 141° erhalten, wie ihn auch P. Starke[1]) angibt. Das o-Azoanisol erhielt zuerst Kannonikow[2]) bei der Einwirkung von

[1]) P. Starke, dies. Journ. [2] 59, 207 (1899).

[2]) Beilstein, IV, S. 1405.

Natriumamalgam auf o-Nitroanisol. Starke[1]) erhielt es, indem er o-Nitroanisol mit Zinkstaub und Kalilauge reduzierte. K. Elbs[2]) stellte es zuerst durch elektrochemische Reduktion her, nach dessen Angaben oben auch gearbeitet ist.

Ein anderer Teil o-Nitroanisol wurde, genau so wie oben angegeben, reduziert, jedoch führte ich etwa noch 4 Amp.-St. ein. Die dunkelrote Lösung wurde hellrot, jedoch nicht ganz farblos. Das gebildete Hydrazoanisol fällte ich mit Wasser als hellrotes Pulver und saugte es schnell ab. In einem Schälchen übergoß ich es mit konzentrierter Salzsäure und ließ es einige Tage stehen. Den erhaltenen Kristallbrei löste ich in Wasser und filtrierte vom Azoanisol und anderen Nebenprodukten ab. Im Filtrat fällte ich das entstandene Dianisidin mit Ammoniak. Ich saugte es ab, wusch es mit Wasser aus und kristallisierte es nochmals aus heißem Wasser um. Es zeigte den von P. Starke[1]) angegebenen Schmelzp. 131,5°. Diazotiert und mit R-Salz gekuppelt, färbt es Baumwolle direkt blau.

Zum weiteren Nachweis, daß das erhaltene Öl wirklich o-Nitroanisol war, reduzierte ich einen Teil davon mit Hülfe des Verfahrens von Böhringer und Söhne[3]). Die Anordnungen sind hier dieselben, wie sie beim o-Azodichlorbenzol angegeben worden sind, es sei daher auf diese Bemerkungen verwiesen.

Kathodenflüssigkeit: 10,0 g o-Nitroanisol werden in
80,0 ccm Alkohol von 96 % gelöst,
15,0 ccm Salzsäure von 30 %,
0,5 g Zinnchlorür.

Kathode war ein Nickeldrahtnetz, Anode ein Bleiblech. Die Anodenflüssigkeit bestand aus 30%iger Schwefelsäure. Während der Reduktion stieg die Temperatur allmählich bis zum Siedepunkt des Alkohols. Zu Beginn der Reduktion arbeitete ich mit einer Stromdichte von 10 Amp., später dagegen von 4—5 Amp. auf den qdcm. Die Spannung schwankte dementsprechend zwischen 6 und 4 V. Die Kathodenflüssigkeit,

---

[1]) P. Starke, dies. Journ. [2] 59, 207 (1899).
[2]) K. Elbs, Z. f. Elektroch. 7, 145 (1900).
[3]) Vgl. die Anmerk. S. 146.

welche während der Reduktion eine dunkle Farbe angenommen hatte, wurde durch Abdampfen vom Alkohol befreit, mit 5%iger Natronlauge alkalisch gemacht und etwa eine Stunde lang mit Wasserdampf destilliert. Im Kolben blieben noch ölige Anteile zurück, neben sehr viel verharzten Produkten. Das übergegangene Öl nahm ich in Äther auf und kochte es nach dem Verdunsten des Äthers mit Essigsäureanhydrid und Eisessig. Beim Eingießen in Wasser schieden sich nach einiger Zeit weiße Blättchen aus. Diese wurden abgesaugt und aus sehr verdünntem heißem Alkohol umkristallisiert. Sie zeigten nach dem Trocknen den Schmelzp. 150°. Ich hatte also nicht das zu erwartende o-Acetanisidin erhalten, denn das schmilzt nach O. Mühlhäuser[1]) bei 78°, nach Herold[2]) bei 84°. Daß das o-Acetanisidin wirklich bei 84° schmilzt, davon überzeugte ich mich durch Acetylieren von Kahlbaumschen o-Anisidin. Auch als ich o-Nitroanisol von Kahlbaum nach der oben angeführten Methode reduzierte, erhielt ich beim Acetylieren des aus der alkalisch gemachten Kathodenflüssigkeit mit Wasserdampf übergetriebenen Öls ein bei 150° schmelzendes Produkt Herold[2]) hatte bei der Reduktion des o-Nitroanisols mit Zinn und Salzsäure neben o-Anisidin auch das bei 52° schmelzende Chlor-o-Anisidin erhalten, dessen Acetylderivat bei 150° schmilzt. Es lag also nahe, daß auch ich, namentlich da ich eine etwas stark salzsaure Kathodenflüssigkeit angewandt hatte, dieses gechlorte Anisidin erhalten hatte.

Ich löste eine Probe des bei 150° schmelzenden Produktes in Eisessig und fügte ganz vorsichtig etwas rauchende Salpetersäure hinzu. Beim Zufügen von wenig Wasser erhielt ich gelbe Nadeln vom Schmelzp. 182°. Herold[2]) hatte auf demselben Wege ein bei 181° schmelzendes Mononitrochloracetanisidin erhalten.

Die Chlorbestimmung meines Acetylderivates ergab:
Angewandte Substanz: 0,1575 g.
AgCl = 0,1145 g = 17,97 % Cl.
Berechnet für die Formel: $C_9H_{10}NO_2Cl$ = 17,78 % Cl.

Somit stimmt die Analyse mit dem für Chlor-o-Anisidin berechneten Werte überein.

---

[1]) Ann. Chem. 207, 235 (1881).
[2]) Ber. 15, 1685 (1882).

Ich untersuchte nun, ob die Bildung des gechlorten Anisidins eintritt, wenn man an Stelle von Zinnchlorür Kupferpulver verwendet:

Kathodenflüssigkeit:

10,0 g o-Nitroanisol,
85,0 ccm Alkohol,
15,0 ccm Salzsäure, 30 %ig,
1,5 g Kupferpulver.

Diesmal war ein Kupferdrahtnetz Kathode. Die Stromdichten, Temperatur und sonstigen Bedingungen waren dieselben wie vorher. Die Aufarbeitung der Kathodenflüssigkeit geschah in derselben Weise, wie beim eben beschriebenen Versuche. Auch hier erhielt ich das bei 150° schmelzende Chlor-o-Acetanisidin, wenn ich das erhaltene Öl acetylierte. Es soll hier gleich erwähnt werden, daß auch o-Acetanisidin entstanden war. Das Acetylderivat dieses Körpers ist aber viel weniger kristallisationsfähig und so erhält man immer zuerst beim Acetylieren das gechlorte Produkt. Außerdem war o-Anisidin, bei der oben angegebenen Versuchsanordnung nur in geringer Menge entstanden. Bei den Versuchen ist nicht das im Kolben verbleibende Öl berücksichtigt worden, welches ja jedenfalls auch noch Chlor-o-Anisidin, das mit Wasserdämpfen schwer flüchtig ist, ist. Auch bei Versuchen, die bei mäßiger Wärme (nicht über 30°) ausgeführt wurden, konnte ich durch Acetylieren das gechlorte Produkt im o-Anisidin nachweisen. Es scheint also nach dem Böhringerschen Verfahren nicht gut möglich, ein chlorfreies o-Anisidin zu erhalten, wenn man der Kathodenflüssigkeit Salzsäure zusetzt.

Im folgenden verfuhr ich daher so:

Kathodenflüssigkeit:

10,0 g o-Nitroanisol,
90,0 ccm Alkohol, 96 %ig,
10,0 ccm Wasser,
10,0 ccm konz. Schwefelsäure,
1,5 g Kupferpulver.

Kathode war ein Kupferdrahtnetz, die sonstigen Bedingungen wie vorher. Beim Durchleiten von Dampf durch die alkalisch gemachte Kathodenflüssigkeit erhielt ich ein braunes Öl. Dieses wurde ausgeäthert, der Äther verjagt und

mit Essigsäureanhydrid und Eisessig acetyliert. Beim Eingießen in Wasser schied sich das Acetylprodukt aus, das ich aus heißem Wasser umkristallisiert vom Schmelzp. 84° erhielt. Es lag also das o-Acetanisidin vor.

Was die Entstehung des gechlorten Anisidins anbelangt, so möchte ich noch auf die Darstellung von gechlorten Aminen von Löb[1]) aufmerksam machen. Nach Löb vollzieht sich die Chlorierung nach folgenden Gleichungen:

1. $C_6H_4(NO)_2(OCH_3) + 4H = H_2O + C_6H_4(OCH_3)N\begin{matrix}(OH)\\(H)\end{matrix}$

2. $C_6H_4(OCH)_2N\begin{matrix}H\\OH\end{matrix} + HCl = H_2O + C_6H_4(OCH_3)N\begin{matrix}-Cl\\-H\end{matrix}$

3. $C_6H_4(OCH_3)N\begin{matrix}Cl\\H\end{matrix} = C_6H_3(OCH_3)Cl(NH_2).$

Die Salzsäure wirkt also im Hydroxylaminstadium auf die Reduktionsprodukte ein, und dann erfolgt die Umlagerung in ein gechlortes Amin.

Pinnow[2]) hat in neuerer Zeit in einer Arbeit bezweifelt, daß die von Chilesotti[3]) nach dem Böhringerschen Verfahren erhaltenen Amine chlorfrei seien. Meine oben angegebenen Resultate machen die Annahme Pinnows sehr wahrscheinlich.

5. Einwirkung von äthylalkoholisch-wäßriger Kalilauge auf o-Chlornitrobenzol.

Ich löste 100 o-Chlornitrobenzol in 200 Äthylalkohol von 96% und fügte dazu eine Lösung von 40,0 g Kaliumhydroxyd in 200,0 ccm Wasser und 300 ccm Äthylalkohol. Diese Mischung erwärmte ich etwa 30 Stunden lang auf dem Dampfbade am Rückflußkühler. Dann destillierte ich den größten Teil des Alkohols am absteigenden Kühler ab und leitete nach dem Verdünnen mit Wasser Dampf durch den Kolbeninhalt. Die zuerst übergehenden 20,0 g fing ich gesondert auf. Sie rochen kaum nach o-Chlornitrobenzol. Den Rest des Kolbens treibt man zweckmäßig auch noch mit Wasserdampf über, da sich sehr viel

[1]) W. Löb, Ber. 29, 1894 (1896).
[2]) Dies. Journ. [2] 65, 579 (1902).
[3]) Chilesotti, Ztschr. f. Elektroch. 7, 768—773 (1901).

Nebenprodukte gebildet haben, die das Ausäthern erschweren. Die Destillate äthert man aus und wäscht sie mit Salzsäure und Wasser, um sie von o-Chloranilin zu befreien. Die zuerst erhaltene Fraktion zeigt einen bei 261° liegenden Siedepunkt, ist also durch o-Chlornitrobenzol verunreinigtes o-Nitrophenetol, der andere Teil des übergangenen Öles dagegen zeigt den Siedepunkt 267°. Förster[1]) gibt den Siedepunkt auch zu 267° an. Vor Förster hat Groll[2]) schon das o-Nitrophenetol dargestellt.

Die ausgeführte Elementaranalyse ergab folgende Werte:

Angewandte Substanz: 0,1690 g.

CO_2 = 0,358 g = 57,3 % C, H_2O = 0,086 g = 5,65 % H.

Berechnet für die Formel $C_8H_9NO_3$:

C = 57,5 %, H = 5,38 %.

Zum weiteren Beweis, daß o-Nitrophenetol vorlag, verfuhr ich folgendermaßen:

Kathodenflüssigkeit:

10,0 g Nitrophenetol,
5,0 Natriumacetat,
100 ccm Alkohol, 70 prozentig.

Kathode war ein Nickeldrahtnetz. Anodenflüssigkeit konzentrierte Sodalösung. Anode war ein Bleiblech. Es wurden ungefähr 8 Amp.-St. eingeleitet, bei einer Stromdichte von 10 Amp. auf den qdcm und einer Spannung von 8 Volt. Der Alkohol wurde abdestilliert und der Rückstand in Wasser gegossen. Der ausgefallene rote Körper wurde nach dem Festwerden abgesaugt und ausgewaschen. Schließlich löste ich das rote Produkt in konzentrierter Salzsäure, filtrierte durch Glaswolle und fällte das o-Azophenetol mit Wasser. Aus Alkohol umkristallisiert, erhielt ich dunkelrote Kristalle vom Schmelzp. 131°. Schmitt und Möhlau[3]) stellten das o-Azophenetol zum ersten Mal in der oben mitgeteilten Weise rein her, indem sie seine Löslichkeit in Salzsäure benutzten.

Ein anderer Teil o-Nitrophenetol wurde ganz in derselben Weise, jedoch bis zur Hydrazostufe, reduziert. Auch nachdem

[1]) Dies. Journ. [2] 21, 343.
[2]) Das. 12, 207. [3]) Das. 18, 203.

die theoretische Strommenge überschritten war, wurde die Kathodenflüssigkeit noch nicht farblos.

Ich fällte mit Wasser, saugte schnell ab und wusch aus. Das ganz mattrote Pulver übergoß ich in einem Schälchen mit konzentrierter Salzsäure; dabei trat Wärmeentwicklung ein. Nach 24 Stunden war ein Kristallbrei entstanden, der mit Wasser verdünnt wurde. Von den ungelösten Anteilen filtrierte ich ab und fällte im Filtrat das Diphenetidin mit Ammoniak. Es wurde abgesaugt, ausgewaschen und nochmals aus heißem Wasser umkristallisiert. Es zeigte den von Schmitt und Möhlau[1]) angegebenen Schmelzp. 117°. Die freie Base stellte Möhlau[2]) her. Beim Diazotieren und Kuppeln mit R-Salz erhält man einen auf Baumwolle mit dunkelvioletten Tönen ziehenden Farbstoff.

Kathodenflüssigkeit:

10,0 g Nitrophenetol,
80,0 ccm Alkohol,
10,0 ccm Wasser,
10,0 ccm konz. Schwefelsäure,
1,5 g Kupferpulver.

Kathode war ein Kupferdrahtnetz. Die Anordnung und Versuchsbedingungen waren genau so, wie beim o-Nitroanisol angegeben ist.[3]) Die Kathodenflüssigkeit wurde nach dem Verdunsten des Alkohols mit Natronlauge alkalisch gemacht und der Destillation mit Wasserdampf unterworfen. Hierbei geht ein gelbes Öl über, das ich ausätherte und nach dem Verdunsten des Äthers mit Essigsäureanhydrid und Eisessig kochte. Die Flüssigkeit nahm dabei eine blaßviolette Farbe an. Nach dem Ausfällen des Acetylprodukts mit Wasser nahm ich es mit Äther auf, den ätherischen Auszug trocknete ich und verdampfte den Äther. Das rückständige Öl nahm ich in viel siedendem Petroläther auf und erhielt daraus beim Erkalten Kristalle vom Schmelzpunkt 79°.[4]) Diese waren o-Acetphenetidin.

---

[1]) Dies. Journ. 18, 203.
[2]) Das. 19, 383.
[3]) Vergl. S. 159.
[4]) Frédéric Reverdin u. Fr. Düring, Ber. 32, 159 (1899).

Zusammenfassung.

1. Beim Behandeln von o-Chlornitrobenzol mit konzentriertem Natriummethylat erhält man entweder o-Azo- oder o-Azoxydichlorbenzol.

2. Verdünnte Lösungen von Natriummethylat liefern o-Azoxyanisol.

3. Natriumäthylat liefert in allen Fällen als Hauptprodukt Chloranilin.[1]) Nebenher entstehen in konzentrierter Lösung o-Azodichlorbenzol, in verdünnter Lösung o-Azoxydichlorbenzol.

4. Bei der Einwirkung wäßrig alkoholischer Kalilaugen erhält man auf o-Chlornitrobenzol, je nach der Art des Alkohols, entweder o-Nitroanisol oder o-Nitrophenetol.

5. Reduziert man o-Azo- oder Azoxydichlorbenzol, sowie o-Azoxyanisol nach dem Böhringerschen elektrochemischen Reduktionsverfahren, so erhält man neben den Aminen in guter Ausbeute die Benzidine. Die Ausbeuten an beiden Stoffen wechseln mit den Versuchsbedingungen.

6. o-Nitroanisol liefert, nach Boehringer bei Gegenwart von Zinnchlorür oder Kupferpulver und Salzsäure reduziert, Chlor-o-Anisidin. Um chlorfreies Anisidin zu erhalten, reduziert man daher in schwefelsaurer Lösung in Gegenwart von Kupferpulver.

Zum Schluß sei es mir noch gestattet, Herrn Prof. Elbs für die mir freundlichst gewährte Zeit und die vielen Ratschläge meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

Giessen, im September 1902, physikalisch-chemisches Universitätslaboratorium.

---

[1]) Hermann, Ber. 5, 912 (1872).

Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg.

18. Über die Reduktion der Ketonhydrazine.

Über Benzhydrylhydrazin und symmetrisches Dibenzhydrylhydrazin;

von

A. Darapsky.

(Schluss.)

Benzalnitrosobenzhydrylhydrazin,

$$(C_6H_5)_2CH.N(NO).N:CH.C_6H_5.$$

Versetzt man eine konzentrierte alkoholische Lösung von Nitrosobenzhydrylhydrazin mit der berechneten Menge Benzaldehyd und fügt einige Tropfen verdünnte Schwefelsäure hinzu, so färbt sich die Mischung sofort gelb und erstarrt in wenigen Augenblicken zu einem gelben Kristallbrei. Das erhaltene Kondensationsprodukt bildet, aus wenig Alkohol umkristallisiert, feine, gelbe Nadeln, die bei 96° unter lebhafter Zersetzung schmelzen.

0,1125 g Substanz gaben 13 ccm N bei 17° und 762 mm B.

	Berechnet für $C_{20}H_{17}ON_3$:	Gefunden:
N	13,33	13,45 %.

Die gleiche Verbindung entsteht auch durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Benzalbenzhydrylhydrazin.

o-Oxybenzalnitrosobenzhydrylhydrazin,

$$(C_6H_5)_2CH.N(NO).N:CH.C_6H_4(OH).$$

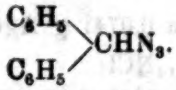
Wird in der gleichen Weise aus Salicylaldehyd und Nitrosobenzhydrylhydrazin in alkoholischer Lösung unter Zusatz einer Spur verdünnter Schwefelsäure dargestellt und kristallisiert

aus wenig Alkohol in feinen, gelben, glänzenden Nadeln. Schmelzp. 100° unter Zersetzung.

0,1131 g Substanz gaben 12,5 ccm N bei 17° und 760 mm B.

	Berechnet für $C_{20}H_{17}O_2N_3$:	Gefunden:
N	12,69	12,83 %.

Versuche zur Darstellung von Benzhydrylazid,



I. 2,5 g Nitrosobenzhydrylhydrazin wurden mit 50 ccm 10%iger Schwefelsäure übergossen, wobei keine Reaktion eintrat. Beim Erwärmen aber machte sich sofort der angreifende Geruch nach Stickstoffwasserstoffsäure bemerkbar, und beim Durchleiten von Wasserdampf ging ein farbloses Öl über, das bei längerem Stehen allmählich fest wurde.

Das Destillat ward ausgeäthert, die ätherische Lösung mit entwässertem Glaubersalz getrocknet und im Vakuum fraktioniert. Bei 185° unter 40 mm Druck destillierten 1,3 g eines dicken, farblosen Öls. Dasselbe erstarrte nach einiger Zeit zu einer halbfesten, kristallinischen Masse, die sich gegen 45° wieder verflüssigte. Das Auftreten von Stickstoffwasserstoff ließ vermuten, daß das primär entstandene Benzhydrylazid durch die anwesende verdünnte Schwefelsäure teilweise sekundär zu Benzhydrol und Stickstoffwasserstoff verseift worden war Die Analyse bestätigte diese Vermutung und wies auf ein Gemenge von dem erwarteten Azid und Benzhydrol hin.

0,2623 g Substanz gaben 23 ccm N bei 17° und 743 mm B.

Benzhydrylazid,	berechnet für $C_{13}H_{11}N_3$:	N 20,10 %.
Benzhydrol,	berechnet für $C_{13}H_{12}O$:	N —
Gefunden:		N 9,95 %.

Daß in dem erhaltenen Produkt in der Tat Benzhydrylazid enthalten war, folgt daraus, daß dasselbe beim anhaltenden Kochen mit verdünnter Schwefelsäure reichliche Mengen Stickstoffwasserstoff lieferte; mit Natronlauge dagegen trat ebenso wenig Verseifung ein, wie bei Benzylazid.[1])

Als die schwefelsaure Lösung nach dem Abdestillieren des Benzhydrylazids und Benzhydrols mit Natronlauge übersättigt

[1]) Ber. 33, 2562, 2741; dies. Journ. [2] 63, 434.

war, fiel ein farbloses Öl aus von unangenehm basischem Geruch. Dasselbe wurde mit Wasserdampf übergetrieben, das Destillat mit Salzsäure angesäuert und auf dem Wasserbad eingedampft. Der Rückstand wog 0,35 g und kristallisierte aus 5 ccm heißem Wasser in langen, weißen Nadeln. Dieselben besaßen Eigenschaften und Zusammensetzung des salzsauren Benzhydrylamins.

0,1151 g Substanz gaben 0,0741 g AgCl.

	Berechnet für $C_{13}H_{14}NCl$:	Gefunden:
Cl	16,17	15,93 %.

II. 2,5 g Nitrosobenzhydrylhydrazin und 50 ccm 1%ige Schwefelsäure wurden wie bei Versuch I. mit Wasserdampf destilliert. Aber auch jetzt trat sofort Stickstoffwasserstoff auf. Gegen Ende der Destillation erstarrte das übergehende Öl schon im Kühler zu weißen Nadeln. Diese schmolzen bei 68°, gaben auch bei mehrstündigem Kochen mit verdünnter Schwefelsäure keinen Stickstoffwasserstoff, waren überhaupt stickstofffrei und bestanden somit offenbar aus reinem Benzhydrol. Aus dem Destillat wurden durch Ausäthern und Fraktionieren der ätherischen Lösung 0,8 g Öl gewonnen, das unter 12 mm Druck bei 165°—168° überging und allmählich zu einer kristallinischen Masse erstarrte.

0,2820 g Substanz gaben 11,4 ccm N bei 18° und 773 mm B.

	Berechnet für $C_{13}H_{11}N_3$:	Gefunden:
N	20,10	4,75 %.

Der im wäßrigen Destillat enthaltene Stickstoffwasserstoff wurde als Stickstoffsilber identifiziert.

Die schwefelsaure Lösung lieferte, der gleichen Behandlung wie bei Versuch I. unterworfen, 1,1 g salzsaures Benzhydrylamin.

Sehr verdünnte Schwefelsäure begünstigt somit den sekundären Zerfall des Benzhydrylazids in Diphenylkarbinol und Benzhydrylamin. Starke Schwefelsäure (1 Vol. konzentrierte Schwefelsäure und 1 Vol. Wasser) wirkt schon in der Kälte heftig auf Nitrosobenzhydrylhydrazin ein; da indessen dabei gleichfalls intensiver Geruch nach Stickstoffwasserstoff sowie Gasentwicklung auftritt, wurde die Reaktion nicht weiter verfolgt, sondern versucht, mit Hilfe von Phosphorsäure das reine Benzhydrylazid darzustellen.

III. 1,5 g Nitrosobenzhydrylhydrazin wurden unter Anwendung von 50 ccm 10%iger Phosphorsäure wie bei den Versuchen I. und II. behandelt.

Die Destillation des übergehenden Öls im Vakuum ergab 0,8 g eines bald erstarrenden, aber gleichfalls nicht einheitlichen Produkts.

0,1823 g Substanz gaben 11,6 ccm N bei 18° und 766 mm B.

	Berechnet für $C_{13}H_{11}N_3$:	Gefunden:
N	20,10	7,41 %.

Die Substanz ward mit viel Wasser ausgekocht und die wäßrige Lösung durch ein feuchtes Faltenfilter filtriert. Beim Abkühlen des Filtrats fiel reines Benzhydrol in feinen Nädelchen aus, die bei 68° schmolzen. Zur Analyse wurde dasselbe nochmals aus Wasser umkristallisiert und im Vakuum getrocknet.

0,1227 g Substanz gaben 0,3801 g CO_2 und 0,0714 g H_2O.

	Berechnet für $C_{13}H_{12}O$:	Gefunden:
C	84,78	84,49 %
H	6,52	6,47 „.

Aus dem wäßrigen Destillat ward mit Sibernitratlösung Stickstoffsilber gefällt, während aus der rückständigen phosphorsauren Lösung auf die früher beschriebene Weise 0,6 g salzsaures Benzhydrylamin gewonnen werden konnten.

IV. Auch Essigsäure an Stelle von Phosphorsäure führte nicht zum Ziel. 1,5 g Nitrosobenzhydrylhydrazin und 50 ccm 10%iger Essigsäure gaben, mit Wasserdampf destilliert, 0,3 g eines bald erstarrenden, farblosen Öls vom Siedepunkt 155°—165° bei 12 mm Druck.

0,1939 g Substanz gaben 3,7 ccm N bei 18° und 766 mm B.

	Berechnet für $C_{13}H_{11}N_3$:	Gefunden:
N	20,10	2,22 %.

Außerdem wurden 0,6 g salzsaures Benzhydrylamin erhalten.

V. Ebensowenig gelang es, etwa direkt aus salzsaurem Benzhydrylhydrazin mit salpetriger Säure bei Gegenwart überschüssiger Schwefelsäure in der Kälte reines Benzhydrylazid zu erhalten. 2,3 g Benzhydrylhydrazinchlorhydrat wurden in 30 ccm Wasser gelöst und 10 ccm verdünnte Schwefelsäure

hinzugefügt, wobei sich das Sulfat als weißer Kristallbrei abschied. Letzterer verwandelte sich beim allmählichen Zusatz einer Lösung von 1 g Natriumnitrit in 10 ccm Wasser unter Eiskühlung in eine gelbe, schmierige Masse, die beim Schütteln mit Äther von diesem leicht aufgenommen ward. Die ätherische Lösung wurde mit Sodalösung und Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und im Vakuum fraktioniert. Erhalten wurden 0,8 g eines farblosen, allmählich erstarrenden Öls, das gegen 170° unter 16 mm Druck siedete, aber nur die Hälfte der für Benzhydrylazid berechneten Menge Stickstoff enthielt.

0,1641 g Substanz gaben 14,6 ccm N bei 15° und 751 mm B.

	Berechnet für $C_{13}H_{11}N_3$:	Gefunden:
N	20,10	10,30 %.

Bei einem zweiten Versuch wurde die ätherische Lösung im Vakuum bei gewöhnlicher Temperatur verdunstet. Es hinterblieb eine von einem gelben Öl durchtränkte kristallinische Masse. Mit siedendem Ligroïn ließ sich daraus Nitrosobenzhydrylhydrazin ausziehen vom Schmelzp. 92°—93°. Dasselbe gab in alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid die charakteristische Purpurfärbung und wurde zur weiteren Identifizierung in das vorher beschriebene, gelbe Benzalnitrosobenzhydrylhydrazin vom Schmelzp. 96° übergeführt.

Bei einem weiteren Versuch wurde der beim Kochen von Nitrosobenzhydrylhydrazin mit verdünnter Schwefelsäure entwickelte Stickstoffwasserstoff quantitativ bestimmt.

200 ccm 5prozent. Schwefelsäure wurden mit 0,825 g Nitrosobenzhydrylhydrazin $2^1/_2$ Stunden lang am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Das obere Ende des Kühlers war durch ein Glasrohr mit einer Volhard-schen Vorlage verbunden, welch letztere 50 ccm $^1/_{10}$ Normal-Natronlauge enthielt. Nach dem Erkalten ward der Kühler nach abwärts gerichtet und die Flüssigkeit auf ein kleineres Volumen abdestilliert. Der Inhalt der Vorlage ward, unbekümmert um das mit übergegangene Öl, unter Zusatz von Phenolphtaleïn mit 34,15 ccm $^1/_{10}$ Normal-Schwefelsäure zurücktitriert. Mithin wurden verbraucht 15,85 ccm $^1/_{10}$ Normal-Natronlauge, entsprechend 0,06816 g N_3H. Für den quantitativen Verlauf der Verseifung zu Benzhydrol und Stickstoffwasserstoff berechnen sich 0,1563 g N_3H. Die Menge des erhaltenen Stickstoffwasserstoffs betrug somit 43,6 % der Theorie.

Aus der schwefelsauren Lösung schieden sich beim Stehen lange, gelblich gefärbte Nadeln in geringer Menge aus. Die-

selben wurden ausgeäthert und aus Alkohol umkristallisiert. Die so erhaltenen, nunmehr farblosen Nadeln schmolzen bei 108° und waren offenbar identisch mit Benzhydroläther $(C_6H_5)_2CH.O.CH(C_6H_5)_2$, welch letzterer bekanntlich unter anderem durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Benzhydrol[1]) erhalten werden kann, und dessen Schmelzpunkt zu 111° angegeben wird. Zu einer Analyse reichte leider die erhaltene geringe Menge nicht aus. Nach Entfernung des Benzhydroläthers ward die schwefelsaure Lösung mit Natronlauge in der üblichen Weise behandelt und lieferte so noch 0,2 g salzsaures Benzhydrylamin.

Diacetylbenzhydrylhydrazin,

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>\!CH.N_2H(COCH_3)_2.$$

2 g Benzhydrylhydrazin werden mit 3 g (ber. 2 g) Essigsäureanhydrid übergossen. Die Mischung verflüssigt sich teilweise, unter schwacher Erwärmung. Nach einstündigem Erhitzen auf dem Wasserbad erstarrt der zähe, gelbe Sirup beim Abkühlen zu einem Brei weißer Nadeln. Diese werden zerrieben, abgesaugt mit Äther ausgewaschen und aus 15 ccm Alkohol umkristallisiert. Beim Erkalten scheidet sich Diacetylbenzhydrylhydrazin sehr langsam ab in herrlich ausgebildeten, dicken, glänzenden Tafeln vom Schmelzp. 197°—198°. Ihre Menge betrug nach eintägigem Stehen 1,7 g.

0,2262 g Substanz gaben 20,6 ccm N bei 24° und 754 mm B.

	Berechnet für $C_{17}H_{18}O_2N_2$:	Gefunden:
N	9,93	10,18 %.

Für Monoacetylbenzhydrylhydrazin $C_{15}H_{16}ON_2$ berechnen sich 11,67 % N. Die Verbindung ist in Wasser und Ligroïn unlöslich, sehr schwer löslich in Äther, leichter in kaltem Chloroform und warmem Benzol oder Alkohol.

Dibenzoylbenzhydrylhydrazin,

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>\!CH.N_2H(COC_6H_5)_2.$$

Kann leicht aus Benzhydrylhydrazinchlorid durch Kochen mit Benzoylchlorid in Benzollösung unter Zusatz von Soda

[1]) Zagoumenny, Ann. Chem. 184, 176.

oder in wäßriger Lösung in der Kälte nach Schotten-Baumann bereitet werden.

I. 1,2 g pulverisiertes Benzhydrylhydrazinchlorid werden zwei Stunden mit 100 ccm Benzol, 1,5 g (berechnet 1,4 g) Benzoylchlorid und 5 g calcinierter Soda unter Rückfluß gekocht. Der Niederschlag wird abfiltriert, zur Entfernung des entstandenen Chlornatriums und der überschüssigen Soda mit warmem Wasser ausgezogen und der unlösliche Rückstand aus viel siedendem Alkohol umkristallisiert. Beim Erkalten fällt Dibenzoylbenzhydrylhydrazin in kleinen, glänzenden Blättchen aus. Die Substanz schmilzt bei 262° zu einer gelben Flüssigkeit. Die Ausbeute an analysenreiner Substanz betrug 1,2 g.

0,1751 g Substanz gaben 11,2 ccm N bei 22° und 758 mm B.

	Berechnet für $C_{27}H_{22}O_2N_2$:	Gefunden:
N	6,90	7,22 %.

Monobenzoylbenzhydrylhydrazin $C_{20}H_{18}ON_2$ würde 9,27% N. verlangen.

II. Man schüttelt eine Lösung von 1,2 g salzsaurem Benzhydrylhydrazin in 50 ccm Wasser mit überschüssigem Benzoylchlorid (3 g) und Natronlauge bis zur bleibenden alkalischen Reaktion. Das Reaktionsprodukt, eine weiße, flockige Masse, liefert beim Umkristallisieren aus viel Alkohol gleichfalls reines Dibenzoylbenzhydrylhydrazin vom Schmelzp. 262°.

0,1906 g Substanz gaben 11,8 ccm N bei 19° und 740 mm B.

	Berechnet für $C_{27}H_{22}O_2N_2$:	Gefunden:
N	6,90	6,93 %.

Die Verbindung ist unlöslich in Wasser, Äther und Ligroïn, schwer löslich in Benzol und Chloroform, leichter in warmem Eisessig, sehr schwer löslich in kaltem, schwer löslich in siedendem Alkohol.

Eine weitere interessante Bildungsweise aus dem sym. Dibenzhydrylhydrazin findet sich später beschrieben.

Durch die Bildung obiger Diacetyl- und Dibenzoylverbindung unterscheidet sich Diphenylmethyl- von Diphenylmethylenhydrazin, das nicht imstande ist, mehr als eine Acetyl- oder Benzoylgruppe aufzunehmen.[1])

[1]) Dies. Journ. [2] 44, 197.

Benzhydrylsemicarbazid,

$$(C_6H_5)_2CH.NH.NH.CO.NH_2.$$

Eine Lösung von 1,2 g salzsaurem Benzhydrylhydrazin und 0,5 g cyansaurem Kali in 10 ccm Wasser erstarrt nach kurzem Erwärmen auf dem Wasserbad zu einem Kristallbrei. Durch Umkristallisieren aus Wasser erhält man farblose Blätter. Die Substanz besitzt keinen scharfen Schmelzpunkt, sondern sintert deutlich bei 150°, ist aber erst gegen 160° völlig geschmolzen.

0,1931 g Substanz gaben 30,1 ccm N bei 21° und 754 mm B.

	Berechnet für $C_{14}H_{15}ON_3$:	Gefunden:
N	17,43	17,60 %.

Benzhydrylsemicarbazid ist sehr schwer löslich in Ligroïn, schwer löslich in kaltem Wasser oder Benzol, leichter in beiden beim Erwärmen, leicht löslich bereits in der Kälte in Alkohol, Eisessig und Chloroform.

Benzhydrylphenylthiosemicarbazid,

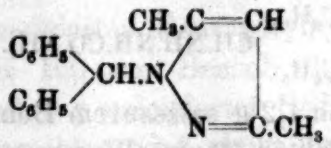
$$(C_6H_5)_2CH.NH.NH.CS.NH.C_6H_5.$$

2 g Benzhydrylhydrazin werden in 5 ccm Alkohol unter gelindem Erwärmen gelöst und 1,4 g Phenylsenföl, mit gleichfalls 5 ccm Alkohol verdünnt, hinzugefügt. Die Mischung erhitzt sich spontan unter vorübergehender Gelbfärbung bis zum Sieden. Beim Erkalten scheiden sich sehr allmählich weiße, harte Kristallwarzen ab. Ihre Menge betrug nach mehrtägigem Stehen 3,2 g. Beim Umkristallisieren aus 110 ccm Alkohol wurden 2,3 g zu Büscheln vereinigte, weiße Prismen erhalten. Die Substanz ist fast unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem, leichter in warmem Alkohol, leicht löslich in Benzol und Chloroform, schwer löslich in Äther und Ligroïn. Schmelzp. 163°—164°.

0,2594 g Substanz gaben 28,9 ccm N bei 24° und 758 mm B.

	Berechnet für $C_{20}H_{19}N_3S$:	Gefunden:
N	12,61	12,46 %.

1-Benzhydryl-3,5-dimethylpyrazol,



Übergießt man 2 g Benzhydrylhydrazin mit 1 g Acetylaceton, so trübt sich das Gemisch sofort unter Wasserabscheidung und erhitzt sich dabei spontan so stark, daß man anfangs für gute Kühlung sorgen muß, um Verluste an Acetylaceton zu vermeiden. Nach kurzem Erhitzen auf dem Wasserbade ist die Reaktion beendet. Der abgeschiedene farblose Kristallbrei wird auf Ton getrocknet und zur Analyse vorteilhaft aus verdünntem Alkohol (2 Vol. 96 %iger Alkohol und 1 Vol. Wasser) umkristallisiert. Die Ausbeute an analysenreiner Substanz betrug 2 g oder 76 % der berechneten Menge.

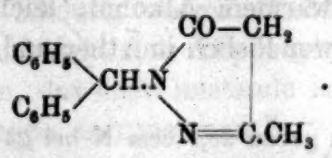
0,1277 g Substanz gaben 12 ccm N bei 15° und 747 mm B.

	Berechnet für $C_{18}H_{18}N_2$:	Gefunden:
N	10,69	10,81 %.

Die Verbindung ist äußerst schwer löslich in heißem, fast unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in kaltem, leicht in siedendem Ligroïn, von Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol wird sie schon in der Kälte leicht aufgenommen. Aus verdünntem Alkohol oder aus Ligroïn kristallisiert die Substanz in äußerst leichten, weißen, filzigen Nadeln vom Schmelzp. 108°—109°.

1-Benzhydryl-3,5-dimethylpyrazol besitzt basische Eigenschaften, ist z. B. in verdünnter Salzsäure löslich und wird aus dieser Lösung durch Natronlauge wieder abgeschieden. Die Knorrsche Pyrazolinreaktion gibt die Verbindung nicht.

1-Benzhydryl-3-methyl-5-pyrazolon,



Äquimolekulare Mengen — 5,9 Benzhydrylhydrazin und 3,9 g Acetessigester — werden in einer Porzellanschale mit-

einander gemischt. Die Base löst sich unter gelinder Erwärmung teilweise auf. Man erhitzt sodann das Gemenge mehrere Stunden auf dem Wasserbad. Das zunächst entstehende, zähe, gelbe Öl erstarrt dabei allmählich zu einem harten, bräunlichen Kristallkuchen. Letzterer wird zerrieben und mit Äther ausgewaschen. Man erhält so direkt ein analysenreines Produkt von weißer bis ganz schwacher Rosa-Färbung. Seine Menge betrug 7,8 g entsprechend einer Ausbeute von über 98%.

0,1838 g Substanz gaben 17,2 ccm N bei 22° und 756 mm B.
0,2001 g Substanz gaben 18,4 ccm N bei 17° und 745 mm B.

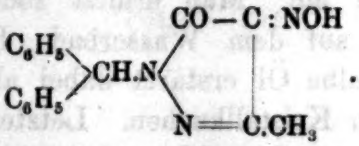
	Berechnet für $C_{17}H_{16}ON_2$:	Gefunden:	
N	10,61	10,54	10,46 %.

Die Substanz ist, ebenso wie ihre Derivate, sehr schwer verbrennlich; trotz inniger Mischung mit feinem Kupferoxyd in einem geräumigen Kupferschiff war die Stickstoffentwicklung erst nach einstündigem, heftigem Glühen beendet.

1-Benzhydryl-3-methyl-5-pyrazolon ist sehr schwer löslich in Wasser, Äther und Ligroïn, leicht löslich in kaltem Eisessig oder warmem Chloroform und Benzol. Aus einer Lösung von 1 g in 20 ccm siedendem Alkohol schieden sich bei eintägigem Stehen 0,8 g wieder aus in farblosen, glänzenden, schief abgeschnittenen Prismen. Dieselben zeigten indessen, ebenso wie das Rohprodukt, keinen ganz scharfen Schmelzpunkt, sondern begannen bei 190° zu sintern, schmolzen aber erst bei 195° zu einer klaren, gelben Flüssigkeit.

Die Verbindung liefert die für Pyrazolone mit freier Methylengruppe in Stellung 4 charakteristischen Reaktionen. Ihrer Doppelnatur als Base und Säure entsprechend löst sie sich in verdünnten Säuren, wenn auch schwierig, sehr leicht dagegen in Alkalien auf. Mit salpetriger Säure entsteht eine gelbe Isonitrosoverbindung, mit Benzaldehyd ein gelbrotes Benzalprodukt. Läßt man auf die alkalische Lösung in der üblichen Weise Diazosalze einwirken, so entstehen gelbrote Azokörper bezw. Hydrazone des entsprechenden 4-Ketopyrazolons. Näher untersucht wurde das 4-p-Tolylhydrazon.

1-Benzhydryl-3-methyl-4-isonitroso-5-pyrazolon,



2,6 g 1-Benzhydryl-3-methyl-5-pyrazolon werden in 100 ccm Alkohol unter Erwärmen gelöst, die wiedererkaltete Flüssigkeit mit 10 ccm verdünnter Schwefelsäure angesäuert und darauf eine konzentrierte, wäßrige Lösung von 0,8 g (ber. 0,69 g) Natriumnitrit hinzugefügt. Man überläßt die sich sofort gelb färbende Mischung etwa 1 Stunde sich selbst und fällt dann mit dem dreifachen Volumen Wasser. Der so erhaltene gelbe, flockige Niederschlag wird abgesaugt, mit Wasser ausgewaschen und im Vakuum getrocknet. Die Ausbeute ist quantitativ. 1-Benzhydryl-3-methyl-4-isonitroso-5-pyrazolon ist unlöslich in kaltem, sehr schwer löslich in heißem Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol oder Ligroïn, leicht dagegen in beiden beim Erwärmen; in Äther, Benzol und Chloroform ist es bereits in der Kälte leicht löslich. Zur Analyse wurde die Substanz in der zwölffachen Menge siedenden Alkohols gelöst, worauf sie beim Erkalten in schönen, gelben, glänzenden Nadeln größtenteils wieder ausfiel. Diese enthalten nach dem Trocknen im Vakuum über Kali und konzentrierter Schwefelsäure 1 Molekül Kristallalkohol und schmelzen bei 182° unter Zersetzung.

0,2149 g Substanz gaben 0,5292 g CO_2 und 0,1171 g H_2O.
0,1625 g Substanz gaben 17,2 ccm N bei 14° und 742 mm B.
0,1986 g Substanz gaben 20,7 ccm N bei 15° und 752 mm B.
0,1866 g Substanz gaben 21 ccm N bei 21° und 750 mm B.
0,1358 g Substanz gaben 15,2 ccm N bei 21° und 754 mm B.

	Berechnet für ($C_{17}H_{15}O_2N_3 + C_2H_6O$):	Gefunden:				
C	67,26	67,16	—	—	—	
H	6,19	6,05	—	—	—	
N	12,39	12,15	12,08	12,64	12,64 %. [1])	

[1]) Bei den zwei ersten Stickstoffbestimmungen war die Substanz in einem geräumigen Kupferschiff mit feinem Kupferoxyd gemischt, während bei den beiden letzten Analysen die Substanz im Rohr selbst auf eine längere Schicht feines Kupferoxyd verteilt war und so rascher und vollständiger verbrannte.

Beim Erwärmen auf 80°—90° verlieren die Kristalle ihren Glanz unter Abgabe des Kristallalkohols.

0,2357 g Substanz verloren beim Erhitzen auf 80°—90° 0,0323 g an Gewicht.

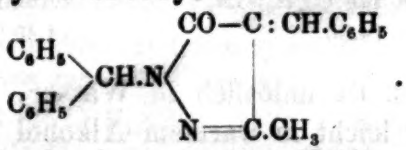
	Berechnet für C_2H_6O:	Gefunden:
	13,57	13,70 %.

Das so erhaltene alkoholfreie 1-Benzhydryl-3-methyl-4-isonitroso-5-pyrazolon schmilzt gleichfalls bei 182° unter Zersetzung und gab bei der Analyse folgende Zahlen:

0,1618 g Substanz gaben 20,3 ccm N bei 15° und 755 mm B.

	Berechnet für $C_{17}H_{15}O_2N_3$:	Gefunden:
N	14,33	14,59 %.

1-Benzhydryl-3-methyl-4-benzal-5-pyrazolon,



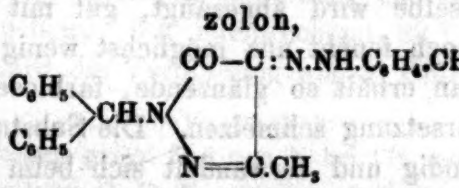
Entsteht leicht durch einstündiges Erhitzen äquimolekularer Mengen 1-Benzhydryl-3-methyl-5-pyrazolon (1,3 g) und Benzaldehyd (0,5 g) im Ölbad auf 150°. Beim Erkalten erstarrt die erhaltene Schmelze zu einer gelbroten, kristallinischen Masse. Letztere wird zerrieben und aus 80 ccm siedendem Alkohol umkristallisiert. Man erhält so feine, wollige, gelbrote Nadeln, die bei 176° zu einer roten Flüssigkeit schmelzen. Ausbeute 0,9 g entsprechend 51,9 %.

0,2080 g Substanz gaben 15,1 ccm N bei 22° und 750 mm B.

	Berechnet für $C_{24}H_{20}ON_2$:	Gefunden:
N	7,96	8,11 %.

Die Substanz ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in Äther und Ligroïn, sowie in kaltem Alkohol, spielend löslich in Benzol und Chloroform.

1-Benzhydryl-3-methyl-4-p-tolylhydrazon-5-pyrazolon,



1,3 g 1-Benzhydryl-3-methyl-5-pyrazolon werden in 30 ccm Wasser unter Zusatz von 3 g (annähernd 10 Moleküle KOH)

Stangenkali gelöst und unter Eiskühlung eine Lösung von 1 g Diazotoluolsulfat in 20 ccm Wasser hinzugefügt. Es entsteht sofort ein dichter Niederschlag von ockergelber Farbe, der sich beim Ansäuern mit 6 ccm Eisessig noch vermehrt. Derselbe wird nach kurzem Stehen abgesaugt, durch Aufstreichen auf Ton getrocknet und darauf aus 70 ccm Alkohol umkristallisiert. Beim Erkalten der dunkelroten alkoholischen Lösung schieden sich lange, leichte, gelbrote Nadeln ab, die bei 162°—163° zu einer scharlachroten Flüssigkeit schmolzen. Ihre Menge war gleich dem Gewichte des angewandten Pyrazolons entsprechend einer Ausbeute von 68%.

0,2315 g Substanz gaben 28,8 ccm N bei 14° und 748 mm B.

	Berechnet für $C_{24}H_{22}ON_4$:	Gefunden:
N	14,66	14,40 %.

Die Substanz ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem, ziemlich leicht in warmem Alkohol oder Ligroïn; in Äther, Chloroform und Benzol löst sie sich schon in der Kälte leicht auf. In der Kristallform, sowie in den Löslichkeitsverhältnissen zeigt die Verbindung große Ähnlichkeit mit dem vorher beschriebenen 1-Benzhydryl-3-methyl-4-benzal-5-pyrazolon und unterscheidet sich von diesem äußerlich nur durch ihre um eine Nuance heller gelbrote Farbe.

Benzalbenzhydrylhydrazin,

Schüttelt man eine Lösung von 2,4 g salzsaurem Benzhydrylhydrazin in 300 ccm Wasser mit 1 g Benzaldehyd, so entsteht sofort ein weißer, anfangs klebriger Niederschlag, der sich indessen bei längerem Stehen in eine feste, harte Masse verwandelt. Dieselbe wird abgesaugt, gut mit Wasser ausgewaschen und noch feucht aus möglichst wenig Alkohol umkristallisiert. Man erhält so glänzende, farblose Nadeln, die bei 85° unter Zersetzung schmelzen. Die Substanz ist an der Luft wenig beständig und verwandelt sich beim Aufbewahren bald in eine gelbe, schmierige, nach Benzaldehyd riechende Masse.

0,2476 g Substanz gaben 21,7 ccm N bei 17° und 750 mm B.

	Berechnet für $C_{20}H_{18}N_2$:	Gefunden:
N	9,79	10,04 %.

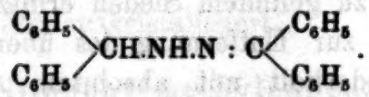
Die Verbindung wird von Äther, Chloroform, Benzol oder Eisessig sehr leicht aufgenommen, dagegen nur wenig von kaltem Ligroïn oder Alkohol, während sie in der Wärme darin gleichfalls leicht löslich ist.

Versetzt man eine Lösung von Benzalbenzhydrylhydrazin in wenig Eisessig mit einer konzentrierten Natriumnitritlösung, so färbt sich die Mischung sofort gelb und erstarrt alsbald zu einem gelben Kristallbrei. Das erhaltene Produkt kristallisiert aus wenig Alkohol in feinen, leichten, gelben Nadeln, welche bei 96° unter Zersetzung schmelzen und völlig identisch sind mit dem früher beschriebenen Benzalnitrosobenzhydrylhydrazin.

0,1454 g Substanz gaben 16,1 ccm N bei 15° und 758 mm B.
0,1928 g Substanz gaben 21,3 ccm N bei 14° und 756 mm B.

	Berechnet für $C_{20}H_{17}ON_3$:	Gefunden:	
N	13,33	12,94	12,93 %.

Diphenylmethylenbenzhydrylhydrazin,



Mit Ketonen vereinigt sich Benzhydrylhydrazin weniger leicht, als mit Aldehyden. So z. B. tritt beim Schütteln einer wäßrigen Lösung des salzsauren Salzes mit Benzophenon keine Reaktion ein, ebensowenig beim Kochen der freien Base mit einer alkoholischen Lösung des Ketons; beim Erhitzen unter Druck im Rohr aber verläuft die Kondensation quantitativ.

3,9 g freies Benzhydrylhydrazin werden mit 3,6 g Benzophenon und 2 ccm absolutem Alkohol sechs Stunden lang im Bombenrohr auf 150° erhitzt. Beim Öffnen des Rohrs ist kein Druck wahrnehmbar. Der zu farblosen Kristallen erstarrte Inhalt wird zerrieben, abgesaugt und mit Alkohol ausgewaschen. Ausbeute 6 g entsprechend 83 % der Theorie. Zur Analyse ward die Verbindung aus 8 Teilen Alkohol umkristallisiert.

0,3120 g Substanz gaben 21,6 ccm N bei 17° und 742 mm B.

	Berechnet für $C_{26}H_{22}N_2$:	Gefunden:
N	7,73	7,84 %.

Diphenylmethylenbenzhydrylhydrazin ist unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Äther, Benzol und Chloroform, schwer löslich in kaltem Ligroïn oder Alkohol. Von siedendem Alkohol dagegen wird die Verbindung sehr reichlich aufgenommen und scheidet sich daraus beim Abkühlen in farblosen, glänzenden Prismen fast vollständig wieder ab. Die Kristalle schmelzen bei 91° und sind an der Luft weit beständiger, als die vorher beschriebene Benzalverbindung.

Acetyldiphenylmethylenbenzhydrylhydrazin,

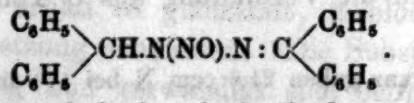
Diese Verbindung kann leicht aus der vorigen durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid gewonnen werden.

Bei gewöhnlicher Temperatur reagieren Diphenylmethylenbenzhydrylhydrazin und Essigsäureanhydrid nur träge miteinander. Es wurde darum ein Gemenge von 1,8 g Diphenylmethylenbenzhydrylhydrazin und 1 g (ber. 0,5 g) Essigsäureanhydrid während zwei Stunden in einem mit Steigrohr versehenen Kölbchen zu gelindem Sieden erhitzt. Der erhaltene dicke Sirup wurde zur Entfernung des überschüssigen Essigsäureanhydrids wiederholt mit absolutem Alkohol auf dem Wasserbad eingedampft und erstarrte alsdann zu farblosen Kristallen. In ganz reinem Zustand erhält man die Verbindung leicht durch einmaliges Umkristallisieren aus 10 Teilen Alkohol in Form kleiner, dicker, glänzender Täfelchen vom Schmelzp. 145°. Die Substanz ist in kaltem Alkohol oder Ligroïn recht schwer löslich, leichter in beiden beim Erwärmen, in Chloroform ist sie spielend, in Äther und Benzol leicht löslich, in Wasser dagegen unlöslich.

0,2156 g Substanz gaben 12,8 ccm N bei 12° und 750 mm B.

	Berechnet für $C_{28}H_{24}ON_2$:	Gefunden:
N	6,93	6,95 %.

Nitrosodiphenylmethylenbenzhydrylhydrazin,



0,9 g Diphenylmethylenbenzhydrylhydrazin werden in 30 ccm Eisessig unter gelindem Erwärmen gelöst und nach dem Wieder-

erkalten unter Umschütteln eine konzentrierte wäßrige Lösung von 0,3 g (ber. 0,17 g) Natriumnitrit auf einmal hinzugefügt. Die Mischung färbt sich sofort intensiv gelb. Nach halbstündigem Stehen gießt man die gelbe Flüssigkeit in das 10-fache Volumen Wasser, wobei sich die Nitrosoverbindung als hellgelber, flockiger Niederschlag abscheidet. Das Rohprodukt lieferte nach dem Trocknen im Vakuum bei der Analyse folgende Zahlen.

0,1625 g Substanz gaben 14,5 ccm N bei 16° und 753 mm B.

	Berechnet für $C_{26}H_{21}ON_3$:	Gefunden:
N	10,74	10,31 %.

Die Substanz ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem, leichter in warmem Ligroïn, sehr leicht löslich in Äther bereits in der Kälte und in heißem Alkohol, spielend löslich in Benzol und Chloroform. Durch vorsichtiges Umkristallisieren aus wenig warmem Alkohol wurden hellgelbe Nadeln erhalten, die bei 80°—81° unter Zersetzung schmolzen; längeres Erhitzen mit Alkohol ist dabei zu vermeiden, da sich sonst die Verbindung unter Gasentwicklung zersetzt, und beim Erkalten nichts mehr auskristallisiert.

Reduktion von Diphenylmethylenbenzhydrylhydrazin zu sym. Dibenzhydrylhydrazin.

Eine Lösung von 1,8 g Diphenylmethylenbenzhydrylhydrazin in 50 ccm Alkohol wurde mit 20 g (ber. 9,2 g) 2,5 %igem Natriumamalgam 5 Stunden lang auf dem Wasserbad am Rückflußkühler gekocht, vom unverbrauchten Amalgam heiß abfiltriert und das Filtrat mit dem halben Volumen warmen Wassers vermischt. Beim Erkalten schieden sich farblose, glänzende Nadeln ab. Dieselben wurden nach 12stündigem Stehen abgesaugt und mit viel Wasser ausgewaschen. Ihre Menge betrug 1,2 g entsprechend 66,3 % der Theorie.

Die Substanz erwies sich als in jeder Weise identisch mit der durch Reduktion von Diphenylketazin in alkalischer Lösung gewonnenen Verbindung. Gleich letzterer zeigte sie keinen scharfen Schmelzpunkt, sondern begann gegen 120° zu sintern, war aber erst über 130° völlig geschmolzen und besaß auch im übrigen alle Eigenschaften des im Folgenden näher beschriebenen sym. Dibenzhydrylhydrazins.

Zur weiteren Identifizierung wurden das Nitroso- und das Acetylderivat dargestellt.

Ersteres, schon äußerlich durch seine Farblosigkeit gänzlich verschieden von dem gelben Nitrosodiphenylmethylenbenzhydrylhydrazin, war völlig identisch mit dem im Späteren ausführlicher charakterisierten Nitrosodibenzhydrylhydrazin und gab bei der Analyse folgende Zahlen:

0,2208 g Substanz gaben 19,8 ccm N bei 17° und 754 mm B.

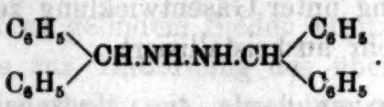
	Berechnet für $C_{26}H_{23}ON_3$:	Gefunden:
N	10,69	10,32 %.

Die Acetylverbindung kristallisierte aus Alkohol in den gleichen, weißen, feinen, wolligen Nadeln vom Schmelzp. 158°, wie die aus Diphenylketazin erhaltene Substanz.

Reduktion von Bisdiphenylazimethylen (Diphenylketazin).

A) Reduktion in alkalischer Lösung.

Sym. Dibenzhydrylhydrazin,



Diphenylketazin wurde nach den Angaben von Curtius und Rauterberg[1]) durch Einwirkung von Jodtinktur auf Diphenylmethylenhydrazin in vorzüglicher Ausbeute gewonnen. Es wurden je 30 g Diphenylmethylenhydrazin auf einmal verarbeitet und daraus durchschnittlich 27 g Ketazin erhalten, entsprechend einer Ausbeute von 98%. Das Rohprodukt schmolz bei 160°—162° und wurde ohne weitere Reinigung zu den nachstehenden Versuchen verwandt.

2 Liter 96%igen Alkohols werden mit 36 g ($^1/_{10}$ Mol.) Diphenylketazin zum Sieden erhitzt, wobei fast alles mit gelber Farbe in Lösung geht, und in die heiße Flüssigkeit 1 Kilo 2,5 prozent. Natriumamalgam (berechnet für vier Wasserstoffatome 368 g) vorsichtig eingetragen. Darauf wird noch 8—9 Stunden unter häufigem Umschütteln auf dem Wasserbad am Rückflußkühler gekocht. Die Lösung entfärbt sich dabei fast vollständig. Sodann wird die siedend heiße Flüssigkeit schnell

[1]) Dies. Journ. [2] 44, 198.

durch ein großes Faltenfilter vom unverbrauchten Amalgam abfiltriert, letzteres mit 200 ccm Alkohol nachgewaschen und das Filtrat mit dem halben Volumen (1100 ccm) etwa 70° warmen Wassers vermischt. Beim Erkalten scheidet sich das Reduktionsprodukt in langen, farblosen, glitzernden Nadeln fast vollständig ab. Diese werden abgesaugt und mit viel Wasser ausgewaschen.

I. Niederschlag.

Die Substanz zeigt keinen scharfen Schmelzpunkt, sondern beginnt gegen 120° deutlich zu sintern, schmilzt aber erst gegen 133° zu einer klaren Flüssigkeit. Der Schmelzpunkt wird weder durch öfteres Umkristallisieren aus Alkohol, noch auch durch weitere Reduktion mit Natriumamalgam schärfer; dies beruht darauf, daß sich die Verbindung bereits beim Schmelzen in der später beschriebenen Weise zersetzt. Zur Analyse wurde die Substanz im Vakuum getrocknet. Die gefundenen Zahlen passen gut auf die Formel des sym. Dibenzhydrylhydrazins.

0,1544 g Substanz gaben 0,4849 g CO_2 und 0,0897 g H_2O.
0,1973 g Substanz gaben 0,6172 g CO_2 und 0,1177 g H_2O.
0,1601 g Substanz gaben 0,5039 g CO_2 und 0,0966 g H_2O.
0,1794 g Substanz gaben 12,2 ccm N bei 16° und 762 mm B.
0,1399 g Substanz gaben 9,6 ccm N bei 17° und 760 mm. B.
0,1372 g Substanz gaben 8,9 ccm N bei 18° und 752 mm B.

	Berechnet für $C_{26}H_{24}N_2$:	Gefunden:		
C	85,71	85,65	85,32	85,84 %
H	6,59	6,46	6,63	6,70 „
N	7,69	7,95	7,96	7,41 „

Sym. Dibenzhydrylhydrazin ist unlöslich in Wasser, spielend löslich in Chloroform, etwas schwerer in Äther und Benzol, leicht löslich in Eisessig. In Ligroïn oder Alkohol ist es in der Kälte schwer löslich, ziemlich reichlich dagegen beim Erwärmen. 1 Teil erfordert etwa 30 Teile siedenden Alkohol zur Lösung und kristallisiert daraus beim Abkühlen in weißen Nadeln größtenteils wieder aus.

II. Filtrat.

Aus dem wäßrig-alkoholischen Filtrat scheidet sich auf Zusatz von viel Wasser nur noch sehr wenig sym. Dibenz-

hydrylhydrazin ab, dessen Gewinnung sich nicht verlohnt. Man säuert darum, unbekümmert um die geringe, weiße, flockige Fällung, mit 100 ccm konz. Salzsäure stark an und verdampft auf dem Wasserbad zur Trockne. Der braun gefärbte Salzrückstand wird in möglichst wenig (250—300 ccm) siedendem Wasser gelöst und durch Kochen mit Tierkohle entfärbt. Aus dem Filtrat schießt beim Erkalten salzsaures Benzhydrylamin an in zentimeterlangen, farblosen, glänzenden Nadeln. Dieselben zeigten die bekannten Eigenschaften und gaben bei der Analyse folgende Zahlen:

0,1884 g Substanz gaben 0,1226 g AgCl.

	Berechnet für $C_{13}H_{14}NCl$:	Gefunden:
Cl	16,17	16,10 %.

Die Mutterlauge enthält infolge der aussalzenden Wirkung des darin gelösten Kochsalzes neben viel Chlornatrium nur noch geringe Mengen salzsaures Benzhydrylamin. Man kann auch diese leicht gewinnen durch erneutes Eindampfen zur Trockne und Extraction des Rückstands mit absolutem Alkohol im Soxleth. Doch verlohnt sich diese Mühe kaum.

Die freie Base, ein Öl von widerlich aminartigem Geruch, besaß den angegebenen Siedepunkt 288° und wurde bei kurzem Stehen an der Luft unter Karbonatbildung fest. Zur weiteren Charakterisierung wurde nach der Vorschrift von Michaelis[1]) Benzalbenzhydrylamin daraus dargestellt. Dasselbe schmolz, wie dieser Forscher angibt, bei 98°—99° und erwies sich auch durch die Analyse als identisch damit.

0,3186 g Substanz gaben 14,2 ccm N bei 23° und 755 mm B.

	Berechnet für $C_{20}H_{17}N$:	Gefunden:
N	5,17	4,99 %.

Aus 36 g Diphenylketazin werden durchschnittlich erhalten 20—23 g sym. Dibenzhydrylhydrazin entsprechend 55—63 % und 14—15 g salzsaures Benzhydrylamin entsprechend 32—34 % der berechneten Menge.

Verhalten von sym. Dibenzhydrylhydrazin beim Erhitzen.

3,6 g sym. Dibenzhydrylhydrazin wurden in einem weiten Reagenzzylinder im Luftbad allmählich auf 150°—160° erhitzt.

[1]) Ber. 26, 2169.

Die Base entwickelte schon beim Schmelzen (130°) langsam Stickstoff, beim Steigern der Temperatur auf 150°—160° ward die Gasentwicklung lebhafter, war aber erst noch 9stündigem Erhitzen ziemlich beendet. Die Menge des entwickelten Gases wurde durch Wasserverdrängung in einem vorgelegten Meßzylinder bestimmt; sie betrug 150 ccm (14°, 742 mm). Beim Öffnen des Reagenzzylinders war starker Ammoniakgeruch wahrnehmbar, ein in das Innere hineingehaltener Streifen roten Lackmuspapiers ward sofort gebläut. Die Schmelze war zu einer öldurchtränkten, farblosen kristallinischen Masse erstarrt. Letztere ward in 15 ccm warmem Benzol gelöst; beim Erkalten fielen dicke, glänzende Tafeln aus. Dieselben besaßen Eigenschaften und Zusammensetzung des Tetraphenyläthans. Für die Analyse war die Substanz zur Entfernung des Kristallbenzols bei 110° getrocknet.

0,2511 g Substanz gaben 0,8564 g CO_2 und 0,1426 g H_2O.

	Berechnet für $C_{26}H_{22}$:	Gefunden:
C	93,41	93,02 %
H	6,59	6,31 „ .

Die Menge des benzolfreien Tetraphenyläthans betrug 1 g entsprechend 30% der Theorie. Schmelzp. 209°. Die Mutterlauge gab beim Eindampfen nur noch sehr geringe Mengen der gleichen Verbindung neben einem nicht näher untersuchten Öl, das dem Geruch nach vermutlich Diphenylmethan enthielt.

Bei einem zweiten Versuch mit 1,6 g sym. Dibenzhydrylhydrazin wurde die Schmelze aus Alkohol (180 ccm) umkristallisiert, worin Tetraphenyläthan ziemlich schwer löslich ist, und so 0,5 g des reinen Kohlenwasserstoffs in farblosen Nadeln vom Schmelzp. 209° erhalten. Ausbeute 34%.

Verhalten von sym. Dibenzhydrylhydrazin gegen Oxydationsmittel (Quecksilberoxyd, Amylnitrit).

Dibenzhydrylhydrazin ist im Gegensatz zu Monobenzhydrylhydrazin an der Luft beständig und wird auch von Quecksilberoxyd in der Kälte in alkoholischer oder Benzollösung nur langsam angegriffen, rascher dagegen beim Kochen.

Bei Anwendung überschüssigen Quecksilberoxyds wird der Stickstoff quantitativ abgespalten.

3,6 g Dibenzhydrylhydrazin wurden mit 8,6 g (4 Mol.) Quecksilberoxyd und 50 ccm Alkohol 2 Stunden lang auf dem Wasserbad zum Sieden erhitzt. Das Quecksilberoxyd färbte sich dabei bald dunkel unter Gasentwicklung. Die Menge des erhaltenen Stickstoffs betrug 215 ccm bei 19° und 756 mm entsprechend 0,2459 g; für N_2 berechnen sich 0,2769 g. Aus dem gelbgefärbten Filtrat fiel beim Abkühlen Tetraphenyläthan in farblosen Prismen aus. Dieselben schmolzen bei 209°.

In Benzollösung wirkt Quecksilberoxyd langsamer ein als bei Gegenwart von Alkohol.

1,6 g Dibenzhydrylhydrazin wurden in 20 ccm warmem Benzol gelöst und unter Zusatz von 1 g (1 Mol.) Quecksilberoxyd während 6 Stunden auf dem Wasserbad gekocht. Beim Erkalten des gelben Filtrats schieden sich farblose, dicke, glänzende Tafeln aus, die schon beim Liegen an der Luft verwitterten. Dieselben enthielten Kristallbenzol und besaßen auch im übrigen alle Eigenschaften des Tetraphenyläthans. Die Substanz schmolz nach dem Trocknen bei 110° bei 209°. Auch aus der Mutterlauge konnte nur Tetraphenyläthan gewonnen werden. Die Gesamtausbeute betrug 0,9 g entsprechend 61 % der Theorie.

Auch Amylnitrit oxydiert sym. Dibenzhydrylhydrazin in essigsaurer Lösung zu Tetraphenyläthan.

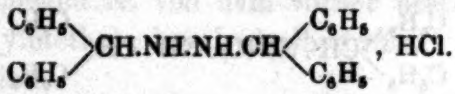
Eine Lösung von 7,2 g Dibenzhydrylhydrazin in 10 ccm heißem Eisessig ward mit 5 g (über 2 Mol.) Amylnitrit versetzt. Die Mischung färbte sich sofort gelb. Nach etwa halbstündigem Erhitzen auf dem Wasserbad war die Gasentwicklung beendet. Beim Abkühlen in einer Kältemischung fielen farblose Nadeln aus. Dieselben schmolzen nach dem Absaugen und Auswaschen mit Alkohol ohne weiteres bei 209°. Für die Analyse ward die Substanz aus etwa 120 Teilen Alkohol umkristallisiert und im Vakuum getrocknet.

0,2346 g Substanz gaben 0,8003 g CO_2 und 0,1363 g H_2O.

	Berechnet für $C_{26}H_{22}$:	Gefunden:
C	93,41	93,04 %
H	6,59	6,46 „.

Das Filtrat lieferte, im Vakuum bei 100° eingedampft, einen dicken, braunen Sirup, der nach mehrtägigem Stehen allmählich kristallinisch erstarrte. Derselbe wurde noch nicht näher untersucht. Die Ausbeute an Tetraphenyläthan war gering; sie betrug nur 1,8 g entsprechend 27 % der Theorie. Als Zwischenprodukt entsteht bei dieser Reaktion, wie später erwähnt, Nitrosodibenzhydrylhydrazin.

Salzsaures sym. Dibenzhydrylhydrazin,



0,6 g Dibenzhydrylhydrazin werden in 25 ccm warmem Alkohol gelöst und unter Kühlung das gleiche Volumen verdünnter Salzsäure (spez. Gew. 1,11) zugefügt. Das Chlorid der Base scheidet sich alsbald in kleinen, glänzenden Blättchen ab. Ausbeute 0,5 g.

0,1469 g Substanz gaben 9,4 ccm N bei 22° und 755 mm B.
0,1450 g Substanz gaben 0,0498 g AgCl (Carius).
0,2217 g Substanz gaben 0,0770 g AgCl (Carius).

	Berechnet für $C_{26}H_{25}N_2Cl$:	Gefunden:	
N	6,99	7,20	—
Cl	8,86	8,50	8,59 %.

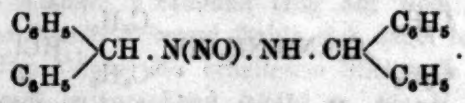
Die Verbindung ist so gut wie unlöslich in Wasser und Äther, dagegen leicht löslich in Alkohol und schmilzt bei 205° unter Zersetzung.

Versetzt man die alkoholische Lösung mit Natronlauge, so wird die freie Base wieder abgeschieden. Dieselbe schmilzt, wie das bei der Reduktion des Diphenylketazins direkt erhaltene Produkt, gegen 133° unter Zersetzung und vorherigem Sintern.

Beim Kochen mit überschüssiger verdünnter Salzsäure wird sym. Dibenzhydrylhydrazin in gleicher Weise wie Monobenzhydrylhydrazin in α-Chlordiphenylmethan und Hydrazinchlorid gespalten, aber bedeutend langsamer.

2 g Dibenzhydrylhydrazin wurden 9 Stunden lang mit 100 ccm verdünnter Salzsäure vom spez. Gew. 1,11 am Rückflußkühler gekocht. Das zunächst entstehende salzsaure Salz wird von der siedenden Säure nur wenig benetzt und schwimmt darum zu Anfang größtenteils auf der Oberfläche. Sorgt man aber durch öfteres Umschütteln für innige Mischung, so verwandelt es sich nach etwa einstündigem Kochen in eine klumpige, rosa gefärbte Masse, die nach weiteren 6 Stunden allmählich in ein braunes Öl übergeht. Die Isolierung der Spaltungsprodukte geschah in der bei dem Monobenzhydrylhydrazin ausführlich beschriebenen Weise. Erhalten wurden: 1,3 g α-Chlordiphenylmethan vom Siedepunkt 165° unter 17 mm Druck (ber. 2,2 g) und 0,8 g rohes Benzaldazin vom Schmelzp. 90°—92° (ber. 1,14 g) entsprechend 70% der Theorie.

Nitrosodibenzhydrylhydrazin,

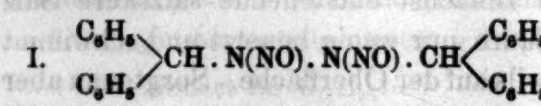


Eine Lösung von 0,6 g sym. Dibenzhydrylhydrazin in 30 ccm Eisessig wird mit 10 ccm Wasser verdünnt und darauf unter Eiskühlung eine konzentrierte wäßrige Lösung von überschüssigem Natriumnitrit (0,3 g) hinzugefügt. Es entsteht sofort ein dichter, weißer, kristallinischer Niederschlag. Derselbe wird nach einstündigem Stehen abgesaugt und mit viel Wasser ausgewaschen. Erhalten wurden 0,6 g. Die Substanz besitzt den gleichen unscharfen Schmelzpunkt von gegen 130°, wie das sym. Dibenzhydrylhydrazin selbst, zersetzt sich aber beim Schmelzen völlig unter stürmischer Gasentwickelung. Da die Dinitrosoverbindungen der sym. Dibenzylhydrazine[1]) sich beim Umkristallisieren sehr leicht unter Abspaltung von salpetriger Säure zersetzen, wurde das Rohprodukt nach dem Trocknen im Vakuum analysiert.

0,1356 g Substanz gaben 0,3925 g CO_2 und 0,0675 g H_2O.
0,2846 g Substanz gaben 26,8 ccm N bei 19° und 740 mm B.
0,2955 g Substanz gaben 27,5 ccm N bei 18° und 744 mm B.

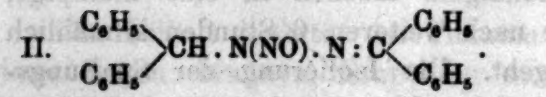
	Berechnet für $C_{26}H_{22}ON_2$:	Gefunden:	
C	79,39	78,94	—
H	5,85	5,53	—
N	10,69	10,53	10,52 %.

Für das nach Analogie mit den Aldazinen in erster Linie zu erwartende Dinitrosodibenzhydrylhydrazin dagegen berechnen sich:

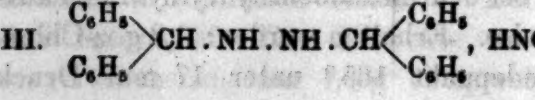


C 73,93 H 5,21 N 13,27.

Von den noch weiter in Betracht kommenden Formeln:



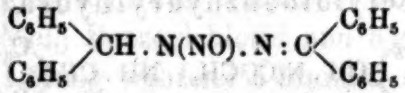
C 79,79 H 5,37 N 10,74.



C 75,91 H 6,08 N 10,22.

[1]) Dies. Journ. [2] 62, 88.

ist II. dadurch ausgeschlossen, daß die erhaltene Substanz gänzlich verschieden ist von dem vorher beschriebenen, gelben Nitrosodiphenylmethylenbenzhydrylhydrazin, das unzweifelhaft die Konstitution



besitzen muß. Gegen Formel III. eines salpetrigsauren Salzes, womit die Farblosigkeit der Verbindung am besten im Einklang stehen würde, sprechen einmal die analytischen Ergebnisse und weiter ihre Beständigkeit gegen Alkalien. Eine aus Alkohol unter Zusatz überschüssiger Kalilauge umkristallisierte Probe erwies sich durch die Analyse als unverändertes Nitrosodibenzhydrylhydrazin.

0,1814 g Substanz gaben 17 ccm N bei 15° und 750 mm B.

	Berechnet für $C_{26}H_{23}ON_3$:	Gefunden:
N	10,69	10,83 %.

Freies Dibenzhydrylhydrazin $C_{26}H_{24}N_2$ würde 7,69 % N verlangen.

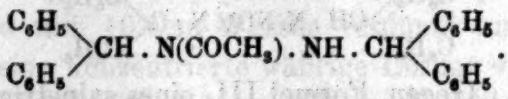
Nitrosodibenzhydrylhydrazin zeigt ganz ähnliche Löslichkeitsverhältnisse, wie Dibenzhydrylhydrazin, unterscheidet sich von diesem aber durch seine Schwerlöslichkeit in kaltem Eisessig. In Wasser ist es ganz unlöslich, schwerlöslich in kaltem Alkohol oder Ligroïn, leichter in beiden beim Erwärmen, ziemlich leicht bereits in der Kälte in Äther, spielend löslich in Benzol und Chloroform. Aus heißem Alkohol kristallisiert die Substanz beim Erkalten in feinen, weißen Nadeln, die unter vorherigem Sintern bei 135° unter lebhafter Zersetzung schmelzen.

Die gleiche Verbindung entsteht auch bei der Einwirkung von Amylnitrit auf sym. Dibenzhydrylhydrazin in der Kälte. 1,5 g Dibenzhydrylhydrazin werden in 10 ccm Eisessig durch gelindes Erwärmen in Lösung gebracht und nach dem Wiedererkalten 1,5 g Amylnitrit hinzugefügt. Die Mischung erstarrt alsbald unter spontaner Erwärmung zu einem farblosen Kristallbrei. Derselbe wird abgesaugt und mit Alkohol ausgewaschen. Ausbeute 1,4 g. Das so erhaltene, rohe Nitrosodibenzhydrylhydrazin schmolz gleichfalls gegen 130° unter Zersetzung und gab nach dem Trocknen im Vakuum bei der Analyse folgende Zahlen:

0,1546 g Substanz gaben 14,3 ccm N bei 17° und 755 mm B.

	Berechnet für $C_{26}H_{22}ON_2$:	Gefunden:
N	10,69	10,66 %.

Acetyldibenzhydrylhydrazin,



Ein Gemenge von 3,6 g Dibenzhydrylhydrazin und 3 g (3 Mol.) Essigsäureanhydrid wird 3 Stunden lang auf dem Wasserbad erwärmt. Die Base löst sich zuerst auf; dann erstarrt die Lösung wieder zu einem Brei weißer Nadeln. Diese werden abgesaugt und mit Alkohol ausgewaschen. Für die Analyse ward die Substanz in der 16 fachen Menge siedenden Alkohols gelöst, woraus sie sich beim Erkalten in leichten, weißen, wolligen Nadeln größtenteils wieder abschied.

0,1350 g Substanz gaben 0,4068 g CO_2 und 0,0790 g H_2O.
0,1569 g Substanz gaben 0,4724 g CO_2 und 0,0911 g H_2O.
0,2475 g Substanz gaben 15 ccm N bei 18° und 746 mm B.
0,1719 g Substanz gaben 10,7 ccm N bei 17° und 746 mm B.
0,1582 g Substanz gaben 9,6 ccm N bei 19° und 764 mm B.

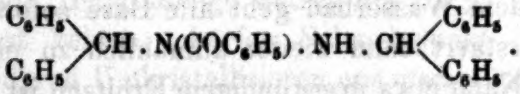
	Berechnet für $C_{28}H_{26}ON_2$:	Gefunden:		
C	82,76	82,18	82,11	—
H	6,40	6,50	6,45	—
N	6,90	6,87	7,09	7,02 %.

Die Analysen stimmen zwar in Bezug auf den Kohlenstoffgehalt nicht besonders gut auf die Formel des Monoacetyldibenzhydrylhydrazins, indessen dürfte damit doch ausgeschlossen sein, daß ein Diacetylderivat vorliegt. Denn dieses würde verlangen:

$C_{30}H_{28}O_2N_2$. C 80,36 H 6,25 N 6,25.

Die Ausbeute an analysenreiner Substanz betrug 3,3 g entsprechend 82% der Theorie. Die Verbindung schmilzt bei 158°; sie ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Benzol und Chloroform bereits in der Kälte, schwer löslich in Äther und und kaltem Alkohol, leichter in heißem Alkohol. Sie ist endlich in Kristallform, Löslichkeitsverhältnissen und Schmelzpunkt total verschieden vor dem früher beschriebenen, um zwei Wasserstoffatome ärmeren Acetyldiphenylmethylenbenzhydrylhydrazin.

Benzoyldibenzhydrylhydrazin,



1,2 g Dibenzhydrylhydrazin werden in 50 ccm Benzol gelöst, 1 g (über 2 Mol.) Benzoylchlorid und 5 g calcinierte Soda zugefügt und die Lösung während 5 Stunden auf dem Wasserbad am Rückflußkühler gekocht. Darauf wird die Flüssigkeit von dem gebildeten Kochsalz und unverändertem Natriumkarbonat heiß abfiltriert und das Benzol abdestilliert. Der zurückbleibende, gelbe Sirup erstarrt langsam zu dicken, kompakten Kristallen.

Das Rohprodukt ward zur Analyse zweimal aus Alkohol umkristallisiert. Die Substanz ist sehr schwer verbrennlich.

0,2323 g Substanz gaben 0,7230 g CO_2 und 0,1271 g H_2O.
0,2662 g Substanz gaben 13,2 ccm N bei 18° und 750 mm B.
0,2309 g Substanz gaben 11,2 ccm N bei 17° und 750 mm B.

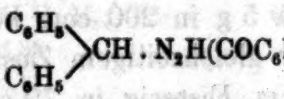
	Berechnet für $C_{33}H_{28}ON_2$:	Gefunden:	
C	84,62	84,88	—
H	5,98	6,08	—
N	5,98	5,65	5,55 %.

Für Dibenzoyldibenzhydrylhydrazin berechnen sich

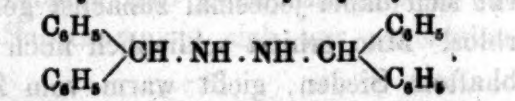
$C_{40}H_{32}O_2N_2$: C 83,92 H 5,59 N 4,90.

Die Verbindung löst sich in etwa der 20 fachen Menge siedenden Alkohols und scheidet sich aus der alkoholischen Lösung beim Erkalten fast vollständig wieder ab in Form von dicken, farblosen Prismen. Sie zeigt auch nach mehrmaligem Umkristallisieren keinen scharfen Schmelzpunkt, sondern sintert beim Erhitzen bei 150°, schmilzt aber erst bei 155° zu einer klaren Flüssigkeit.

Dibenzoylbenzhydrylhydrazin,



aus sym. Dibenzhydrylhydrazin,



3,6 g pulverisiertes Dibenzhydrylhydrazin werden mit dem gleichen Gewicht Benzoylchlorid übergossen. Die Mischung

verflüssigt sich teilweise unter merklicher Erwärmung. Beim Erhitzen auf dem Wasserbad geht alle Base sofort in Lösung, und letztere erstarrt dann wieder allmählich zu einem weißen Kristallbrei. Nach etwa dreistündigem Erhitzen ist die Reaktion beendet. Die Masse wird nunmehr unter Zusatz von Alkohol zerrieben, abgesaugt und mit Alkohol ausgewaschen. Man erhält so bis 2,7 g eines Produktes, das bei 250°—260° schmilzt, entsprechend einer Ausbeute von 67%.

Einmaliges Umkristallisieren aus viel Alkohol genügt, um daraus analysenreines Dibenzoylbenzhydrylhydrazin von den früher angegebenen Eigenschaften zu gewinnen.

0,1738 g Substanz gaben 0,5070 g CO_2 und 0,0850 g H_2O.
0,1752 g Substanz gaben 0,5151 g CO_2 und 0,0864 g H_2O.
0,1548 g Substanz gaben 9,6 ccm N bei 23° und 752 mm B.
0,3033 g Substanz gaben 18,7 ccm N bei 17° und 739 mm B.
0,1330 g Substanz gaben 8,2 ccm N bei 19° und 747 mm B.
0,2966 g Substanz gaben 18,2 ccm N bei 19° und 747 mm B.

	Berechnet für $C_{27}H_{22}O_2N_2$:	Gefunden:			
C	79,80	79,56	80,18	—	—
H	5,42	5,43	5,48	—	—
N	6,90	6,91	6,95	6,96	6,93 %.

Die Verbindung ist in jeder Weise identisch mit der aus Monobenzhydrylhydrazin und Benzoylchlorid dargestellten Substanz. Sie ist, wie diese, recht schwer löslich in heißem Alkohol und kristallisiert daraus beim Erkalten in kleinen, glänzenden Blättchen, die gleichfalls bei 262° schmelzen. Auch eine Mischung beider Substanzen schmilzt bei derselben Temperatur.

B) Reduktion in saurer Lösung.

10 g Diphenylketazin wurden mit der gleichen Menge Zinkstaub innig zerrieben und das Gemisch innerhalb einer Stunde in 4 Portionen à 5 g in 200 ccm kochend heißen Alkohols eingetragen unter gleichzeitigem Zusatz von je 25 ccm einer Lösung von 30 ccm Eisessig in 70 ccm Alkohol. Die Flüssigkeit färbt sich dabei jedesmal zunächst gelb, wird aber dann rasch farblos. Man erhitzt schließlich noch eine weitere Stunde zu lebhaftem Sieden, gießt warm vom Zinkstaub ab und vermischt die alkoholische Lösung mit 1 l Wasser, das zuvor mit 100 ccm konzentrierter Salzsäure angesäuert ward.

Der hierbei entstehende fast weiße, flockige Niederschlag ward abgesaugt. Seine Menge betrug nur 0,7 g. Die Substanz zeigte zunächst keinen scharfen Schmelzpunkt (140°—175°), ließ sich aber durch Umkristallisieren aus etwa 40 Teilen siedendem Alkohol leicht reinigen. Sie schied sich daraus beim Erkalten in einer Menge von 0,4 g in Form von dünnen, weißen, glänzenden Prismen wieder ab, schmolz nunmehr scharf bei 186°, war stickstofffrei und besaß alle Eigenschaften des Benzpinakons. Die Mutterlauge gab beim Eindampfen nur noch geringe Mengen der gleichen, aber weniger reinen, schwach gelb gefärbten Verbindung vom Schmelzp. 183°. Andere Produkte konnten daraus nicht isoliert werden. Zur Analyse ward das Benzpinakon nochmals aus Alkohol umkristallisiert.

0,1599 g Substanz gaben 0,5005 g CO_2 und 0,0868 g H_2O.

	Berechnet für $C_{26}H_{22}O_2$:	Gefunden:
C	85,25	85,37 %
H	6,01	6,03 „ .

Das salzsaure Filtrat ward auf dem Wasserbad bis auf etwa 50 ccm eingedampft und dann mit Natronlauge übersättigt. Unter reichlicher Entwickelung von Ammoniak schied sich ein braunes Öl von aminartigem Geruch ab. Letzteres ging beim Destillieren mit Wasserdampf farblos über und löste sich im wäßrigen Destillate mit zunehmendem Volumen allmählich auf zu einer klaren, stark basischen Flüssigkeit. Diese ward mit Salzsäure angesäuert und eingedampft. Das Gewicht des trocknen Salzrückstandes betrug 9 g. Zur Analyse ward derselbe aus der 25fachen Menge kochenden Wassers umkristallisiert. Die so erhaltenen, langen, weißen Nadeln bestanden aus reinem, salzsaurem Benzhydrylamin.

0,2913 g Substanz gaben 16,1 ccm N bei 16° und 760 mm B.
0,2177 g Substanz gaben 0,1424 g AgCl.

	Berechnet für $C_{13}H_{14}NCl$:	Gefunden:
N	6,38	6,44 %
Cl	16,17	16,18 „ .

Die Mutterlauge gab beim Eindampfen weitere Mengen der gleichen Substanz, wie sich aus nachstehender Analyse ergibt.

0,2805 g Substanz gaben 15,6 ccm N bei 17° und 762 mm B.
0,2525 g Substanz gaben 0,1636 g AgCl.

	Berechnet für $C_{13}H_{14}NCl$:	Gefunden:
N	6,38	6,47 %
Cl	16,17	16,03 „ .

Das Filtrat der zweiten Kristallisation ward völlig zur Trockne verdampft. Der Rückstand enthielt neben vorwiegend salzsaurem Benzhydrylamin geringe Mengen Salmiak, aber keine Spur Hydrazinchlorid, wie das Versagen der so empfindlichen Benzaldehydprobe ergab.

10 g Diphenylketazin lieferten, wie bereits erwähnt, 0,4 g reines Benzpinakon und 9 g fast reines salzsaures Benzhydrylamin. Die Ausbeute an Benzpinakon betrug somit 4 %, diejenige an primärem Benzhydrylamin 74 % der Theorie.

Aus diesem Versuch folgt mit Bestimmtheit, daß bei der Reduktion des Diphenylketazins in saurer Lösung ausschließlich primäres Benzhydrylamin gebildet wird; denn das nach Analogie mit den Aldazinen in erster Linie zu erwartende sekundäre Dibenzhydrylamin[1]) ist namentlich durch seine Unlöslichkeit in verdünnten Säuren so scharf charakterisiert, daß seine Entstehung unmöglich hätte übersehen werden können.

Heidelberg, den 28. August 1902.

---

[1]) Friedel u. Balsohn, Bull. soc. chim. 33, 588.

Über einige Derivate des Menthols;

von

J. Kondakow und J. Schindelmeiser.

(Mitteilung aus dem Laboratorium des pharmazeutischen Instituts zu Dorpat.)

Die von uns bis jetzt in unserem Laboratorium untersuchten Haloidanhydride verschiedener sekundärer hydroaromatischer Alkohole, bereitet nach verschiedenen Methoden, stellen Gemenge von Haloidanhydriden vor, einige von ihnen spalten beim Bearbeiten mit Alkalien leichter Haloidwasserstoffsäuren ab, die anderen bedeutend schwerer. Die ersteren erwiesen sich als Gemenge tertiärer und sekundärer Haloidanhydride, die letzteren als sekundäre, entsprechend den angewandten Alkoholen. Schon bei Anfang unserer Untersuchungen wurde bewiesen, daß beim Bereiten der erwähnten Haloidanhydride, abhängig von den Versuchsbedingungen, die Menge beider Arten von Haloidanhydriden nicht die gleiche ist, dann noch, daß sie verschiedenes Drehungsvermögen besitzen. So wurden bei der Darstellung des Menthylchlorids entweder optisch inaktives Chlorid, wie bei Berkenheim[1]), oder links oder rechts drehendes erhalten.[2]) Ganz dasselbe wurde auch bei Menthylbromid[3]) und Menthyljodid konstatiert, welche nach verschiedenen Methoden bereitet worden waren.

Das für unsere Versuche angewandte Menthol hatte folgende Eigenschaften:

Schmelzpunkt 42,5°, $(\alpha)_{D20°} = -39,25°$.

Das mit Phosphorpentabromid bei gewöhnlicher Temperatur dargestellte Bromid siedete unter 13 mm Druck bei 100° bis 103°, unter 15 mm Druck bei 104°—106°.

---

[1]) Journ. d. russ. phys. chem. Ges. 24, 179 (1892).

[2]) Nach unseren Untersuchungen wurden diese Chloride von Slawinski [Journ. d. russ. phys. chem. Ges. 29, 118 (1896)] u. Kursanoff [Ann. Chem. 317, 327 (1901)] dargestellt und untersucht.

[3]) Ber. 28, 1620 (1895).

$d_{20°} = 1{,}163.$ $(\alpha)_{D20°} = -9{,}68°.$ $n_{D20°} = 1{,}48602.$

$MR = 53{,}87.$ Berechnet für $C_{10}H_{19}Br$ nach Conradys Zahlen: 53,89.

Das nach demselben Verfahren und bei Abkühlung, um Erwärmung zu vermeiden, dargestellte Bromid hatte bei 13 mm den Siedep. 103°—105°; $d_{20°} = 1{,}159$; $(\alpha)_{D20°} = +18{,}33°$, $n_{D20°} = 1{,}48602$.

Nach dem Bearbeiten dieses letzteren Präparates mit alkoholischer Kalilauge im Verlauf von 9 Stunden wurde Menthen und etwa ein Dritteil des Bromids zurückerhalten.

Das Menthen siedete bei 758 mm bei 166°—168°.

$d_{20°} = 0{,}815.$ $(\alpha)_{D20°} = -80{,}22°.$ $n_{D20°} = 1{,}45369.$

$MR = 45{,}57.$ Berechnet für $C_{10}H_{18}$ nach Conradys Zahlen: 45,61.

Das zurückerhaltene Bromid wurde durch fraktionierte Destillation in zwei Anteile zerlegt. Der erste Anteil, welcher Spuren von Menthen enthielt,

siedete bei 14 mm bei 100°—103°. $d_{20°} = 1{,}062.$ $(\alpha)_{D20°} = +36{,}71°.$ $n_{D20°} = 1{,}47702.$

Der andere hatte bei 15 mm die Siedetemp. 103°—106°. $d_{20°} = 1{,}140.$ $(\alpha)_{D20°} = +42{,}54°.$ $n_{D20°} = 1{,}48496.$

Das Menthen wurde nach dem Verfahren von Reychler[1]) in tertiäres Menthol übergeführt; nachdem dieses ganz haloidfrei war, wurden bei 13 mm zwei Fraktionen erhalten, die eine siedete bei 80°—91°, die andere bei 91°—93°. Aus der ersten Fraktion wurde ein Menthen[2]) abgeschieden mit der Siedetemp. 172°—178° bei 762 mm; $d_{20°} = 0{,}816.$ $(\alpha)_{D20°} = -66{,}20°.$

Die zweite Fraktion bestand aus reinem tertiären dickflüssigen optisch inaktiven Menthol, welches bei 206°—207° siedete.

$d_{20°} = 0{,}900.$ $n_{D20°} = 1{,}46188.$

$MR = 47{,}58.$ Ber. für $C_{10}H_{19}OH$ nach Conradys Zahlen: 47,53.

---

[1]) Bull. soc. chim. [3] 15, 366 (1894).

[2]) Das Menthen hatte einen widerlichen Isonitrilgeruch, durch welchen es sich von dem vorherigen Menthen unterschied. Stellt es nicht vielleicht ein Pseudomenthen vor? Ein Kohlenwasserstoff mit den gleichen Eigenschaften wurde von uns beim Verseifen der Additionsprodukte von organischen Säuren zum Terpinolen nach unserem Verfahren erhalten. Diese Versuche sind noch nicht veröffentlicht.

Das tertiäre Menthol wurde mit starker Bromwasserstoffsäure 10 Tage lang bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen, es wurde ein optisch inaktives Bromid von der Siedetemperatur 98°—99° bei 11 mm, $d_{20°} = 1{,}165$, erhalten.

$n_{D20°} = 1{,}48718.$

$MR = 3{,}87.$ Ber. für $C_{10}H_{19}Br$ nach Conradys Zahlen: 53,89.

Beim Bearbeiten dieses Bromids mit alkoholischer Kalilauge auf dem Wasserbade im Verlauf von 9 Stunden wurde ein optisch inaktives Menthen erhalten. Es siedete bei 169° bis 176°.

$d_{20°} = 0{,}815.$ $n_{D20°} = 1{,}45429.$

Zur Illustration, wie die Darstellungsbedingungen auf die Eigenschaften und die Zusammensetzung des Bromids wirken, führen wir einen unserer Darstellungsversuche des Menthylbromids aus demselben Menthol mit konzentrierter Bromwasserstoffsäure an. Das Menthol wurde mit rauchender Bromwasserstoffsäure in einem Kellerraume bei + 5° drei Monate lang stehen gelassen, dabei hatte es sich nicht ganz in das Bromid umgewandelt. Zur Umwandlung des ganzen Menthols in Bromid wurde das genannte Gemenge noch drei Monate lang bei 20°—22° stehen gelassen. Auf diese Weise wurde ein Bromid erhalten, welches bei 12 mm bei 101°—106° siedete, $d_{20°} = 1{,}138$, $(\alpha)_{D20°} = + 41, 38°$, $n_{D20°} = 1{,}48467.$

Beim Bearbeiten dieses Bromids mit alkoholischer Kalilauge auf dem Wasserbade (9 Stunden lang) wurde eine kleine Menge Menthen und ein Teil Bromid zurückerhalten.

Das Menthen siedete bei 166,5°—169°.

$d_{20°} = 0{,}812.$ $(\alpha)_{20°} = - 85, 38°.$ $n_D = 1{,}45509.$

Nach dem Verfahren von Reychler entstand aus ihm tertiäres Menthol und ein kleiner Teil des Menthens wurde zurückerhalten. Das zurückgebliebene Menthen hatte folgende Eigenschaften:

Es siedete bei 171°—177°. $d_{20°} = 0{,}816.$ $(\alpha)_{D20°} = - 83, 21°.$

Das tertiäre Menthol hatte dieselben Eigenschaften wie das oben beschriebene.

Das Bromid, welches nach dem Bearbeiten mit alkoholischer Kalilauge zurückgeblieben war, siedete bei 11 mm bei 100°—101°.

$d_{20°} = 1{,}105.$ $(\alpha)_{D20°} = +54° 29'.$ $n_{D20°} = 1{,}48554.$

0,5075 g Substanz gaben 0,4337 g AgBr.

Berechnet für $C_{10}H_{19}Br$:	Gefunden:
36,33	36,36 %.

Das Menthyljodid, welches bei uns aus Menthol mit verschiedenen Drehungsvermögen erhalten wurde[1]), ist schon früher beschrieben worden, so daß die von Zelinsky[2]) bei der Darstellung des Menthylbromids beobachteten Tatsachen für uns nichts neues und auch nichts unerwartetes vorstellen, sondern nur von uns längst festgestellte Tatsachen bestätigen. Bei den Haloidanhydriden des Carvomenthols und Borneols[3]), mit welchen er arbeiten will, wird er denselben Tatsachen begegnen. Eine eingehende Berücksichtigung aller von uns gesammelten Tatsachen über die Haloidanhydride verschiedener sekundärer und tertiärer hydroaromatischer Alkohole wird in einem speziellen Werke, welches von Kondakow zum Drucke vorbereitet wird, gegeben werden.

Dorpat, den 1./14. Januar 1903.

---

[1]) Dies. Journ. [2] 60, 257 (1899) und Bachtschieff, Dissert., Jurjew 1901. Die chem. Unters. u. Best. d. Best. d. äther. Buccoblätteröls; Kursanoff [Ann. Chem. 317, 327 (1901)].

[2]) Ber. 35, 4415 (1902).

[3]) Das Borneol gibt beim Bearbeiten mit Bromwasserstoffsäure verschiedene Monobromide und ein Dibromid, entsprechend dem Dipentendibromhydrin; mit Phosphorpentabromid wird das Dibromid nicht gebildet, an seiner Stelle entsteht ein zunächst noch nicht untersuchtes Produkt. Darüber wird binnen kürzester Zeit berichtet werden.

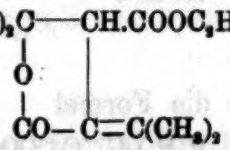
Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg.

19. Zur Kondensation von Aceton mit Bernsteinsäureester;

von

R. Stollé.

Bei der Darstellung größerer Mengen Terakonsäureester[1]) beobachtete ich als Nebenprodukt einen Ester $C_{12}H_{18}O_4$, dem die Zusammensetzung eines Laktonsäureesters



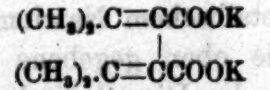
zukommen dürfte; Schmelzp. 75°, Siedep. 165° bei 12 mm Druck, sehr leicht löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Sodalösung. Gießt man eine alkoholische Lösung desselben in Wasser, so scheidet sich der Ester nach einiger Zeit in schönen glänzenden sechseckigen Schuppen ab.

0,1274 g Substanz gaben 0,2986 g CO_2 und 0,0929 g H_2O.

	Berechnet für $C_{12}H_{18}O_4$:	Gefunden:
C	63,7	63,94 %
H	7,9	8,1 „ .

	Berechnet:	Gefunden:	
Mol.-Gew.	226	220,4	218,3.

Durch Verseifung des Laktonsäureesters mit alkoholischem Kali wird das in Alkohol schwer lösliche, sich daher schon in der Hitze in kleinen glänzenden Schuppen abscheidende Kaliumsalz



erhalten, aus diesem durch Fällen der wäßrigen Lösung mit Silbernitrat das Silbersalz $C_{10}H_{12}O_4Ag_2$.

---

[1]) wobei das Stobbesche Verfahren, Ber. 26, 2312 (1893) u. s. w., etwas abgeändert wurde.

0,2881 g Substanz gaben 0,1503 g Ag.
0,1804 g Substanz gaben 0,1933 g CO_2 und 0,0516 g H_2O.

	Berechnet für $C_{10}H_{12}O_4Ag_2$:	Gefunden:
Ag	52,42	52,16 %
C	29,12	29,22 „
H	2,91	3,17 „.

Aus der wäßrigen Lösung des Kaliumsalzes wurde durch Ausfällen mit Schwefelsäure die Säure $C_{10}H_{14}O_4$ erhalten, leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer löslich in Wasser. Fällt aus heißem Alkohol als Kristallmehl aus. Schmilzt bei 231° unter Gasentwicklung.

0,3617 g Substanz gaben 0,8077 g CO_2 und 0,2322 g H_2O.

	Berechnet für $C_{10}H_{14}O_4$:	Gefunden:
C	60,61	60,90 %
H	7,07	7,13 „.

Der Säure dürfte die Formel

$$(CH_3)_2C{=}C.COOH$$
$$|$$
$$(CH_3)_2C{=}C.COOH$$

zukommen. Durch Esterifikation der Säure konnte eine Estersäure gewonnen werden, die aus wäßrigem Alkohol in Blättchen vom Schmelzp. 49° kristallisiert und beim Verseifen mit alkoholischem Kali die Säure zurückliefert.

$$(CH_3)_2C{=}C.COOH$$
$$|$$
$$(CH_3)_2C{=}C.COOC_2H_5$$

0,3182 g Substanz gaben 0,7400 g CO_2 und 0,2215 g H_2O.

	Berechnet für $C_{12}H_{18}O_4$:	Gefunden:
C	63,7	7,9 %
H	63,42	7,78 „.

Reduktion zu Diisopropylbernsteinsäure ist zunächst, auch bei Anwendung eines großen Überschusses von Natriumamalgam oder von metallischem Natrium und Alkohol, nicht gelungen, was für die oben gegebene Formel spricht. Es käme einmal noch die der Dimethylitakonsäure entsprechende Zusammensetzung in Betracht, andrerseits könnte zunächst entstandenes Mesityloxyd sich mit Bernsteinsäureester kondensiert haben, doch sollte in beiden Fällen Reduktion zu den gesättigten Säuren leichter eintreten.

Die Richtigkeit der obigen Formel, die noch weiter geprüft werden soll, vorausgesetzt, hat Kondensation von zwei Molekülen Aceton mit einem Molekül Bernsteinsäureester stattgefunden, und der Reaktionsverlauf entspricht dann dem von Stobbe bei Kondensation von Aldehyden und Ketonen mit Bernsteinsäureester und Itakonsäureestern in zahlreichen Fällen[1]) beobachteten.

Des weiteren wurde bei der Veresterung der Terakonsäure eine feste Terakonestersäure erhalten, die aus Wasser in feinen farblosen Nadeln vom Schmelzp. 118°—120° kristallisiert und bei längerem Kochen mit Wasser Terakonsäure zurückliefert.

0,2151 g Substanz gaben 0,4552 g CO_2 und 0,1526 g H_2O.

	Berechnet für $C_9H_{14}O_4$:	Gefunden:
C	58,06	57,72 %
H	7,53	7,88 „.

Da der durch Behandeln von Terebinsäureester mit Natriumäthylat und Zersetzung des Natriumsalzes entstehenden öligen Estersäure[2]) die Formel

$$(CH_3)_2C{=}C.COOC_2H_5$$
$$\quad\quad\quad

Herrn Ponzio zur Antwort;

von

R. Scholl.

Da Herr Ponzio in seiner Erwiderung „Zur Konstitutionsfrage der primären Dinitrokohlenwasserstoffe“[1]) meine Worte in einer sinnentstellenden Form wiedergegeben hat, was ich auf eine mangelhafte Kenntnis der deutschen Sprache zurückführen will, verzichte ich auf eine Weiterführung der Diskussion und beschränke mich auf die Richtigstellung der mir von Herrn Ponzio in den Mund gelegten Worte.

Herr Ponzio läßt mich „sagen“:

„Aus der Tatsache, daß die sekundären Dinitrokohlenwasserstoffe zwei NO_2-Gruppen enthalten, weil sie als Oxydationsprodukte der Pseudonitrole entstehen, sei zu schließen, daß auch die primären Dinitrokohlenwasserstoffe zwei Nitrogruppen enthalten.“

In Wirklichkeit habe ich folgendes gesagt:

„Aus dieser Gleichartigkeit im Verhalten (der Pseudonitrole mit den primären und sekundären Dinitrokohlenwasserstoffen, Bildung von Oximen bei der Reduktion) muß man, solange keine Gründe dagegen sprechen, auch die Gleichartigkeit in der Konstitution ableiten, und diese Schlußfolgerung wird fast zur Gewißheit durch die bekannte Tatsache, daß von den Dinitromethanen die sekundären als Oxydationsprodukte der Pseudonitrole entstehen, also schon aus diesem Grunde kaum eine andere, als die im Namen ausgesprochene Struktur haben können.“

---

[1]) Scholl, dies. Journ. [2] 66, 206 (1902); Ponzio, das. [2] 66, 478 (1902).

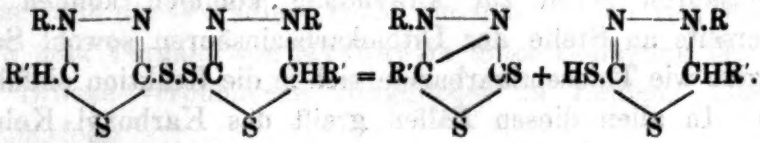
Mitteilung aus dem chemischen Institut der Universität Erlangen.

Über heterobicyklische Verbindungen der Thiobiazol- und Triazolreihe;

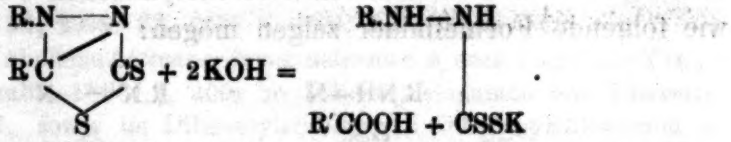
von

M. Busch.

Den Ausgangspunkt für die vorliegende Untersuchung bildete das Studium der „Isodithiobiazolone", jener Verbindungen, die zuerst bei dem eigenartigen Zerfall gewisser Biazolindisulfide[1]) beobachtet wurden. Wie ich seiner Zeit mitteilte, erleiden diese Disulfide in indifferenten Lösungsmitteln mehr oder weniger leicht eine Spaltung in zwei Teile, wobei die eine Hälfte auf Kosten der anderen reduziert wird. Der Vorgang wurde durch folgende Gleichung zum Ausdruck gebracht:



Der Ringkomplex der neben den Biazolinmerkaptanen resultierenden Isodithiobiazolone wird unter dem Einfluß ätzender Alkalien zerstört; da man hierbei als Bruchstücke Dithiokarbazinsäuren und Karbonsäuren findet, so war auf eine hydrolytische Spaltung zu schließen im Sinne der Gleichung:



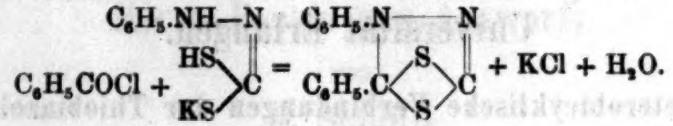
Dieser Befund führte dann zur unmittelbaren Synthese des Diphenylisodithiobiazolons aus phenyldithiocarbazinsaurem Kali und Benzoylchlorid.[2]) Die nähere Bekanntschaft mit den

---

[1]) Ber. 28, 2685; dies. Journ. [2] 60, 25 u. 187.

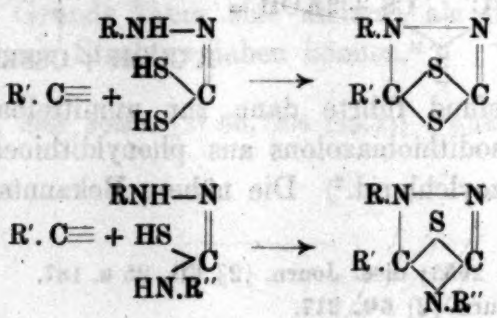
[2]) Dies. Journ. [2] 60, 217.

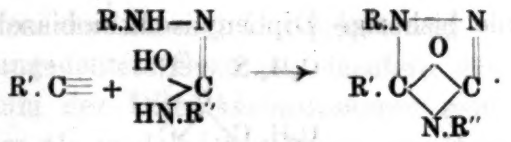
Dithiokarbazinsäuren gab mir später Veranlassung zu erwägen, ob dieser Kondensationsprozeß nicht folgendermaßen zu formulieren sei:



Auf diese Weise erschien allerdings die erst angenommene Formel der Isodithiobiazolone modifiziert, der bisherige Name bestände insofern nicht mehr zu Recht, als nunmehr Thiobiazoline vorliegen würden.

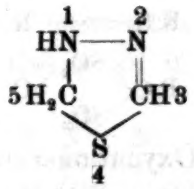
Das nähere Studium der in Frage stehenden Thiobiazolderivate hat nun keinen Zweifel darüber gelassen, daß nur die letztangeführte Strukturformel in Betracht kommen kann. Als Frucht dieser Versuche hat sich weiterhin ergeben, daß die eigenartige Kondensationsreaktion zwischen Phenyldithiokarbazinsäure und Benzoylchlorid eine ziemlich große Verallgemeinerung zuläßt, insofern einerseits neben Benzoylchlorid andere Säurechloride, sowie zuweilen Imidoäther und die Karbonsäuren selbst zur Anwendung kommen können und andererseits an Stelle der Dithiokarbazinsäuren sowohl Semikarbazide wie Thiosemikarbazide sich in die Reaktion einführen lassen. In allen diesen Fällen greift das Karboxyl-Kohlenstoffatom — gewöhnlich ohne erkennbares Zwischenstadium — nach drei Richtungen hin in die Molekel der zweiten Komponente ein, sich hier mit drei verschiedenen Atomen zu bicyklischen Gebilden verknüpfend. Je nach der Natur des Hydrazinabkömmlings gelangt man nach den bisherigen Erfahrungen zu drei Reihen von heterobicyklischen Verbindungen, wie folgende Formelbilder zeigen mögen:





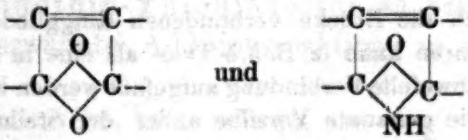
Die neuen Verbindungen haben vermöge ihrer großen Reaktionsfähigkeit längere Zeit unsere Aufmerksamkeit gefesselt. Es sei hier gleich darauf hingewiesen, daß sich in dem Verhalten dieser Körper gewisse Anklänge an die Reaktionen des Antipyrins, des Seleno- und besonders des Thiopyrins nicht verkennen lassen, in denen Michaelis[1]) auf Grund seiner interessanten neueren Arbeiten ebenfalls eine bicyklische Atomanordnung erblickt. Wenn die Übereinstimmung keine größere ist, so darf dies nicht auffallen, nachdem in den Antipyrinen die „Brückenbindung" zwischen Stickstoff und Kohlenstoff, in unserem Falle jedoch zwischen zwei Kohlenstoffatomen liegt.[2])

Was die Benennung der vorliegenden Ringsysteme anbetrifft, so führe ich unter Beibehaltung der heute allgemein gebräuchlichen Namen Thiobiazol und Triazol das — wie vorausgreifend bemerkt sei — leicht bewegliche „Brückenatom" mit der Vorsilbe „Endo" in den Namen ein, eventuell nach dem Vorgang von Michaelis unter Beifügung der durch die Brücke verbundenen Ringglieder in Zahlen. Das vom Thiobiazolin



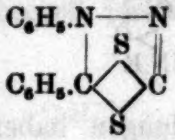
[1]) Ber. 32, 2398; 33, 2595 u. 2607; Ann. Chem. 320, 1.

[2]) Eine ähnliche Atomanordnung nehmen u. a. auch Japp und Tingle (Chem. Centralbl. 1898, I, 100) im Dibenzoylcinnamen und Dibenzoylcinnamenimid, sowie im Dibenzoylstilben und Dibenzoylstilbenimid an, indem diese Verbindungen als Furfuran- und Pyrrol-Abkömmlinge mit Brückensauerstoff der Formen



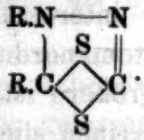
betrachtet werden.

sich ableitende bisherige Diphenylisodithiobiazolon

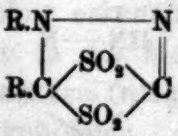


ist demnach als (3,5)-Endothio-1,5-diphenylthiobiazolin anzusprechen.[1])

Bezüglich der Konstitution der sogenannten Isodithiobiazolone war nach den obigen Erörterungen also die Entscheidung zu treffen zwischen den beiden Formeln:

I. und II.  .

In Formel I finden wir zunächst keinen Anhalt für die unten zu besprechende, besondere Reaktionsfähigkeit eines der Schwefelatome. Ferner sollte die verschiedenartige Bindung der Schwefelatome, deren eins als Ringschwefel, das andere als Ketonschwefel fungiert, darin zum Ausdruck kommen, daß der Ketonschwefel sich mittels Quecksilberoxyd gegen Sauerstoff austauschen lasse. Entsprechende Versuche zeigten, daß das genannte Oxyd in siedendem Benzol nicht einwirkt, während bei höherer Temperatur das Molekül zerfällt. Formel II läßt nun zwar die Bildung eines Disulfons

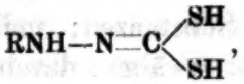


erwarten, verschiedene Oxydationsversuche führten jedoch zu einer mehr oder weniger vollständigen Zertrümmerung der Moleküle. Von weiteren Bemühungen in der angedeuteten Richtung hin konnte ich übrigens absehen, nachdem die gewünschte Aufklärung über die Funktion des Schwefels inzwischen auf anderem Wege gewonnen worden war.

---

[1]) Ich halte diese Bezeichnung für angebracht, da die alleinige Anführung der durch die Brücke verbundenen Ringglieder event. zu Mißverständnissen führen kann (z. B. 3,5-Thio- als eine in 3- und 5-Stellung, d. h. zweifach geschwefelte Verbindung aufgefaßt werden könnte), anderseits soll hier durch die genannte Vorsilbe außer der Stellung auch der besondere Charakter des Brückenatoms schon angedeutet werden.

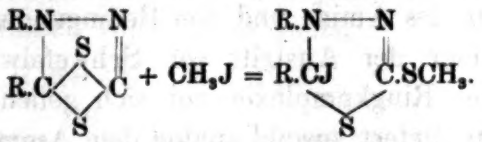
Zu Gunsten der Formel II spricht von vornherein die oben bereits angedeutete Synthese, insofern nämlich das eingehende Studium der Dithiokarbazinsäuren gelehrt hat, daß diese nie anders als in der Dithiolform, als Hydrazone der Dithiokohlensäure



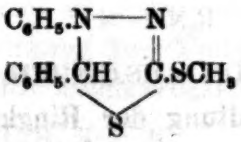
in Reaktion treten.[1])

Sodann hatte ich bei der ersten Auffindung der fraglichen Thiobiazolabkömmlinge bereits wahrgenommen, daß diese Verbindungen leicht Jodmethyl addieren und in den Additionsprodukten das Halogen auffallend labil erscheint. Die nähere Beschäftigung mit diesen Jodmethylaten hat nun zu der ebenso interessanten wie für den Konstitutionsnachweis wichtigen Erkenntnis geführt, daß bei der Einwirkung des Halogenalkyls die Methylgruppe an Schwefel, das Jod an Kohlenstoff tritt.

Diese Thatsache läßt sich ungezwungen aber nur mit Hilfe der Formel II, d. h. folgendermaßen erklären:



Abgesehen von den Eigenschaften der Jodmethylate hat sich der strikte Nachweis, dass die neue Auffassung der Wirklichkeit entspricht, in überraschend einfacher Weise dadurch erbringen lassen, daß z. B. in dem 1,5-Diphenylthiobiazolinthiomethan[2])



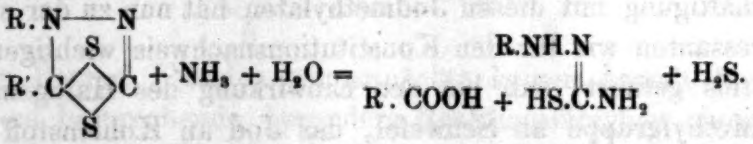
das Wasserstoffatom in 5-Stellung gegen Jod austauschbar und das entstandene Jodthiobiazolin in der Tat identisch ist mit dem Additionsprodukt aus Jodmethyl und dem sogenannten Diphenylisodithiobiazolon. Somit sind die Isodithiobiazolone nunmehr als Endothio-Thiobiazoline zu betrachten.

Die eben erwähnte Additionsreaktion, in der eine voll-

[1]) Dies. Journ. [2] 60, 25 u. 187; 61, 336.
[2]) Ber. 28, 2647.

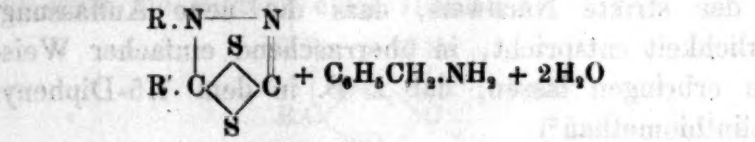
kommene Analogie zwischen Thiopyrin und unseren Thiobiazolinen zu Tage tritt, ist nicht auf Jodalkyle beschränkt, sie erfolgt auch bei Anwendung von Bromäthyl, nicht aber bei Chloräthyl.

Die Endothio-Thiobiazoline sind hoch schmelzende, wohl charakterisierte Substanzen; indifferent gegen Säuren, werden sie, wie bereits erwähnt, durch ätzendes Alkali leicht gespalten. Eine ähnliche Spaltung erfolgt, wenn auch weniger leicht, unter dem Einfluß von Ammoniak; hier nimmt jedoch eins der Spaltstücke unter Austritt von Schwefelwasserstoff den Ammoniakrest auf, neben den betreffenden Karbonsäuren resultieren 1-Alkylthiosemikarbazide:

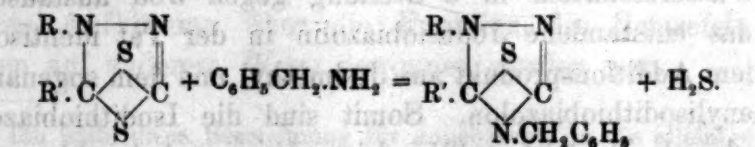


Die Leichtbeweglichkeit eines Schwefelatoms zeigt sich ferner in dem Verhalten gegen primäre Aminbasen; je nach der Natur des Amins und den Bedingungen der Reaktion kann jedoch hier der Austritt von Schwefelwasserstoff ohne Aufspaltung des Ringkomplexes vor sich gehen.

Benzylamin liefert sowohl analog dem Ammoniak 1-Alkyl-4-benzylthiosemikarbazide:



als auch unter Erhaltung der Ringkonfiguration Endothiodihydrotriazole:

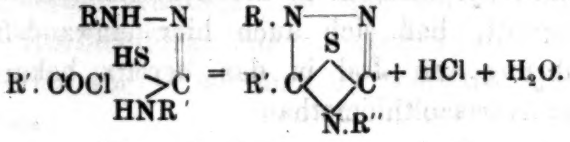


Primäre aromatische Basen reagieren ausschließlich im Sinne der zweiten Gleichung.

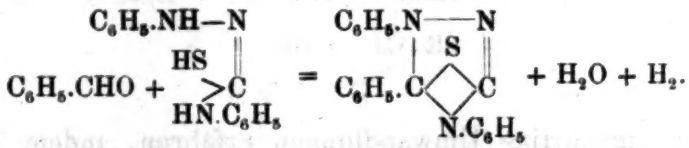
Die Endothiotriazole enthalten also neben einem Triazol- zugleich einen Thiobiazol-Ring, sie könnten infolgedessen

ebensogut als Endimidothiobiazoline aufgefaßt werden. Die gewählte Bezeichnungsweise rechtfertigt sich jedoch insofern, als diesen Körpern die größere Beständigkeit der Triazole innewohnt und weiterhin der Schwefel, nicht aber der Stickstoff, leicht aus seiner Stellung im Ring entfernt werden kann.

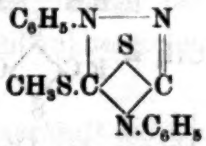
In direkter Synthese lassen sich Endothiotriazole aus 1,4-Dialkylthiosemikarbaziden und Säurechloriden gewinnen:



Es scheint sogar eine gewisse Tendenz zur Bildung dieser bicyklischen Moleküle vorzuliegen; so habe ich schon gelegentlich mitgeteilt[1]), daß aus Benzaldehyd und β-Diphenylthiosemikarbazid ein Kondensationsprodukt unter Austritt von Wasser und Wasserstoff entsteht, ein Körper, der sich nunmehr identisch erwiesen hat mit dem Endothiotriphenyldihydrotriazol aus Diphenylthiosemikarbazid und Benzoylchlorid; der Prozeß muß also folgendermaßen von statten gehen:



Diese Reaktion verläuft nicht glatt, da der frei werdende Wasserstoff von einem Teil der Schmelze aufgenommen wird und letzteren für die Kondensation natürlich untauglich macht. — Als ein Endothiotriazol ist ferner die Verbindung aufzufassen, die bei der Einwirkung von Thiophosgen auf den Methyläther des α-Diphenylthiosemikarbazids entsteht[2]):

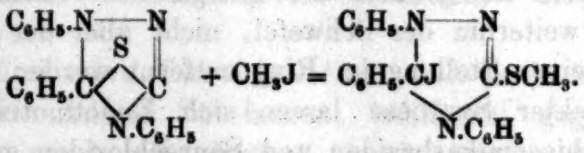


Endothio-1,4-diphenyldihydrotriazol-5-thiomethan.

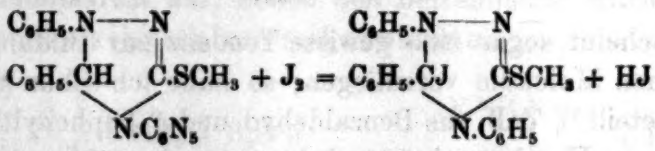
Die Additionsfähigkeit gegenüber Jodmethyl ist den Endothiotriazolen in gleicher Weise wie den Endothiothiobiazo-

[1]) Busch u. Holzmann, Ber. 34, 320.
[2]) Ber. 34, 342.

linen erhalten geblieben; unter Aufhebung der Schwefel-Brückenbindung bilden sich Methylsulfide von Jodtriazolen, z. B.:

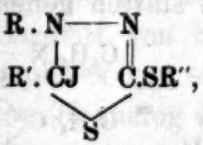


Daß Jodmethyl wirklich in der bezeichneten Weise in das Molekül eingreift, ließ sich auch hier einwandsfrei dartun: durch Einführung von Jod in das bereits bekannte 1,4,5-Triphenyldihydrotriazolthiomethan[1])



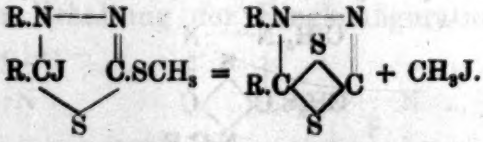
entsteht dasselbe Triazoljodid wie durch Anlagerung von Jodmethyl an die Endothio-Verbindung.

Besonders anziehend gestaltete sich das Studium der Jodthiobiazolinthioäther,



die ganz eigenartige Umwandlungen erfahren, indem sowohl das Halogen wie der Ringschwefel und die Thialkylgruppe an Reaktionen teilzunehmen vermögen.

Durch Erhitzen auf Schmelztemperatur läßt sich den Jodiden Jodalkyl wieder entziehen; unter Wiederherstellung der Schwefel-Brückenbindung bildet sich das Ausgangsmaterial zurück:



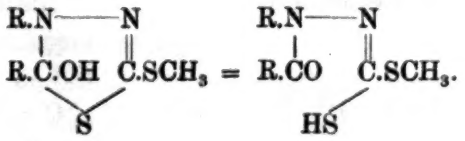
Die Halogenderivate tragen den Charakter von Karboniumsalzen; die zugehörigen Karbinole erinnern in ihrem ganzen Verhalten an die von Hantzsch und seinen Schülern[2]) so

[1]) Ber. 34, 339.

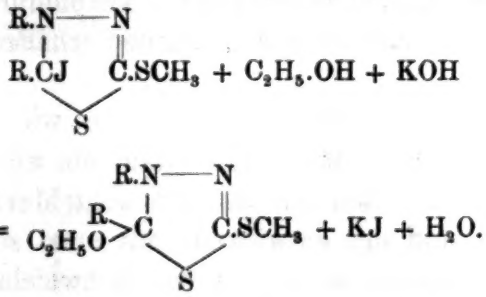
[2]) Hantzsch u. Kalb, Ber. 32, 3109; Hantzsch u. Osswald, Ber. 33, 278.

eingehend studierten „Pseudobasen"; so teilen sie mit vielen Pseudobasen die Neigung zur Alkoholat-Bildung.

Unter dem Einfluß von Alkali entstehen aus den Halogeniden zunächst gelbe bis gelbrote Substanzen, deren Reindarstellung großen Schwierigkeiten begegnete, da sie nicht kristallisiert erhalten wurden und meist außerordentlich leicht unter Lösung des Ringes eine Isomerisation zu Acyldithiokarbazinsäureester erfahren. Nehmen wir für die gefärbten Körper die Karbinolformel an — möglicherweise liegen auch deren Anhydride vor — so wäre der Vorgang folgendermaßen wiederzugeben:



Bei Gegenwart von Methyl- oder Äthylalkohol liefern die Jodide mit Alkali dagegen die beständigen, farblosen Alkoholate:

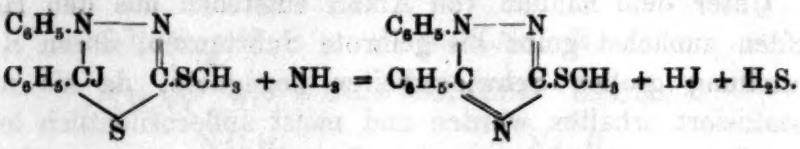


Jodwasserstoffsäure verwandelt diese Äther schon in der Kälte momentan in die ursprünglichen Jodide zurück, ebenso bekommt man mit alkoholischer Salzsäure die entsprechenden Chloride. Durch verdünnte wäßrige Mineralsäuren lassen sich die Äther leicht verseifen, wobei jedoch wiederum nicht die Karbinole, sondern die oben bezeichneten Acyldithiokarbazinsäureester resultieren.

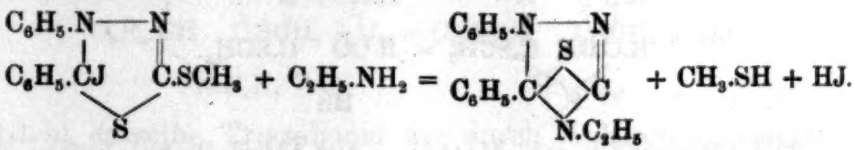
Höchst merkwürdig verläuft die Einwirkung von Ammoniak und primären Aminbasen auf die Jodthiobiazoline; nach dieser Richtung hin wurden besonders die Diphenyljodthiobiazolinthioäther einem eingehenden Stadium unterworfen.

Ammoniak läßt Jod und Schwefel in Form ihrer Wasserstoffverbindungen austreten, wobei 1,5-Diphenyltriazolthio

äther entstehen, die erst kürzlich von Wheeler und Beardsley[1]) auf anderem Wege gewonnen wurden:

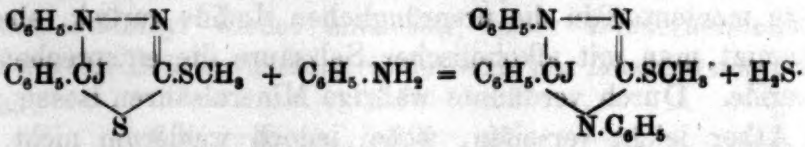


Primäre aliphatische Amine reagieren sehr heftig mit den Jodiden, wobei Ströme von Merkaptan entweichen; neben Merkaptan wird zugleich Jodwasserstoff abgespalten, wodurch die Brückenbindung zwischen dem 3- und 5-Ringkohlenstoff wieder hergestellt wird:



Außer den Jodhydraten der Amine findet man in der Reaktionsmasse Endothiotriazole, Verbindungen, die bereits aus Endothio-Thiobiazolinen und Aminen erhalten worden waren (siehe oben).

Anilin wirkt merklich träger ein wie die Basen der Fettreihe, auch ist der Reaktionsverlauf ein wesentlich anderer, wie schon daran zu erkennen ist, daß nicht Merkaptan, sondern Schwefelwasserstoff sich entwickelt; das sonst so labile Halogen bleibt intakt, dagegen wird jetzt das Schwefelatom des Ringes herausgenommen und gegen Stickstoff ausgetauscht:



Das Reaktionsprodukt erwies sich als das schon erwähnte Triphenyljodtriazolthiomethan. Wie Anilin verhalten sich auch die übrigen primären Amine der Benzol- und der Naphtalinreihe mit Ausnahme solcher, deren Orthostellungen beide besetzt sind, wie das Beispiel des v-m-Xylidins lehrte; diese Base vermag — offenbar aus sterischen Gründen — nicht in den

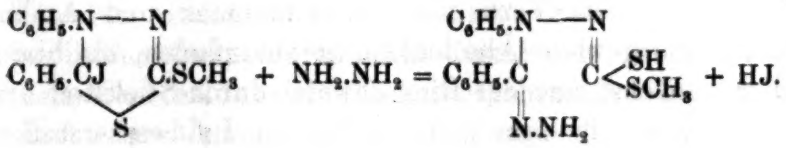
[1]) Vgl. Chem. Centralbl. 1902, I, 1299.

Thiobiazolring einzugreifen. — Durch sukzessive Behandlung mit primären Aminen und Jodmethyl lassen sich also beide Schwefelatome in den Endothio-Thiobiazolinen aus ihren Stellungen entfernen.

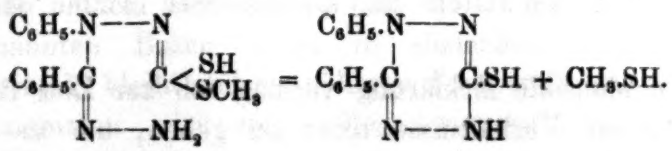
Sekundäre und tertiäre Amine vermögen als solche nicht mit den Jodthiobiazolinen in Reaktion zu treten, sie bewirken bei Gegenwart von Wasser gleich Alkali eine Aufspaltung des Thiobiazolringes.

Hydrazin und Diphenyljodthiobiazolinthiomethan vereinigen sich lebhaft mit einander, wobei die Elemente des Methylmerkaptans und des Jodwasserstoffs austreten. Der Effekt der Reaktion ist hier der, daß beide Stickstoffatome des Hydrazins an Stelle des Schwefels in den Ring aufgenommen werden, so daß aus dem Thiobiazolin ein Tetrazin entsteht; wir haben hier also den interessanten Fall, daß bei einer Reaktion ein Ringglied gegen zwei andere ausgetauscht wird. Der Vorgang vollzieht sich höchst wahrscheinlich in zwei Phasen:

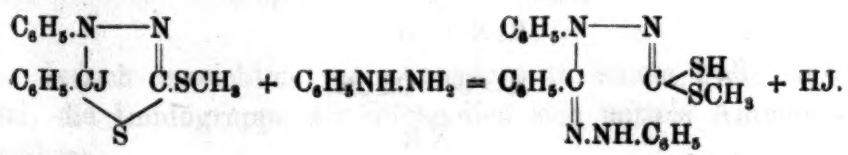
I.



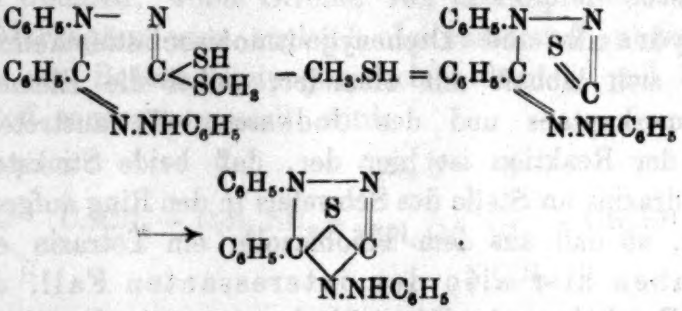
II.



Maßgebend für diese Auffassung bezüglich des Reaktionsverlaufs war das Verhalten des Phenylhydrazins gegen das Jodid; hier bleibt nämlich die Reaktion auf halbem Wege stehen:



Während nun die Kondensation beim Hydrazin in zweiter Phase zu einem Tetrazin führt, dessen Struktur sich aus seinem ganzen Verhalten unschwer erkennen läßt, liefert das aus Phenylhydrazin resultierende Hydrazon bei weiterer Verdichtung — gleichfalls unter Abgabe von Methylmerkaptan — ein Endothioanilidotriazol. Den letztgenannten Prozeß, der sich durch Erhitzen des Hydrazons auf Schmelztemperatur verwirklichen läßt, möchte ich folgendermaßen formulieren:

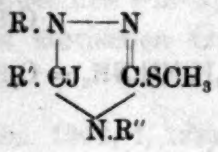


Überblicken wir die Reaktionen der verschiedenen Aminbasen, so läßt sich nur bei den beiden Hydrazinen ein — wenigstens in der ersten Phase — analoger Verlauf konstatieren.

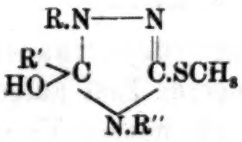
Auch in dem Verhalten von Ammoniak und Anilin ist insofern eine gewisse Ähnlichkeit herauszufinden, als hier vermutlich zunächst nur der Ringschwefel durch Stickstoff ersetzt wird und dann in dem einen Falle der Imidwasserstoff noch mit dem benachbarten Jod als Jodwasserstoff auszutreten vermag. Das Verhalten der aliphatischen Amine steht isoliert da.

Eine plausible Erklärung vermag ich zur Zeit für diese merkwürdigen Verhältnisse nicht zu geben, um so weniger als entsprechende Versuche lehrten, daß das Resultat der Einwirkung der Basen auf die Jodide sich im wesentlichen nicht ändert, ob man die Komponenten direkt oder in Lösung zusammenbringt. —

Die Jodtriazolthioäther

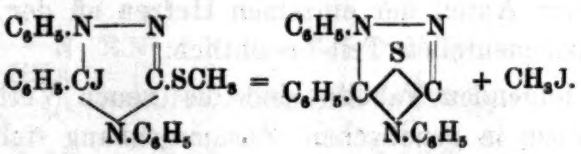


weichen in ihren Eigenschaften von den Jodthiobiazolinen insofern ab, als in ersteren sowohl das Halogen wie die Merkaptangruppe erheblich fester gebunden erscheinen. Zwar kann das Jod noch herausgenommen werden, Ammoniak und Amine treten aber erst bei hohen Temperaturen in Reaktion. Der Ersatz des Halogens gegen Hydroxyl, der unschwer durch die Gegenwart von Ätzalkali eingeleitet wird, hat keine Ringsprengung zur Folge, wie bei den Jodthiobiazolinen. Die Oxyverbindungen

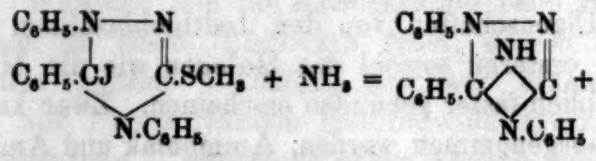


sind zu betrachten als Karbinolbasen; sie vereinigen sich mit Säuren zu Karboniumsalzen. Bei Gegenwart von Jodwasserstoff erhält man sofort die ursprünglichen Jodide zurück, deren Salzcharakter ebenso wie bei den Jodthiobiazolinen auch durch die Unlöslichkeit in Äther und Kohlenwasserstoffen zum Ausdruck kommt.

Von dem Gedanken ausgehend, daß analog wie aus Jodthiobiazolinthioäthern die Endothiotriazole, so aus Jodtriazolthioäthern Endimidotriazole hervorgehen könnten, brachten wir verschiedene Aminbasen auf Diphenyljodtriazolthiomethan zur Einwirkung. Das Resultat entsprach nicht ganz unserer Erwartung, indem sich zeigte, daß das Jodid bei Gegenwart der genannten Basen selbst in siedendem Alkohol vollkommen intakt bleibt und bei höheren Temperaturen Jodmethyl herausgenommen wird unter Regenerierung der Endothioverbindung:

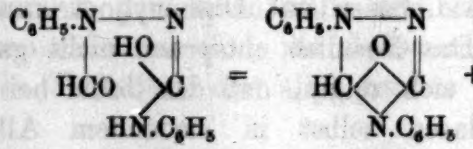


Jedoch erreichten wir wenigstens in einem Falle unser Ziel, die Imidogruppe als solche ließ sich mittels Ammoniak einführen:



Mit der Synthese des vorliegenden Endimidodiphenyldihydrotriazols hat das Gebiet dieser heterocyklischen Systeme eine willkommene Ergänzung erfahren; nachdem Endoxytriazole bereits früher gewonnen wurden (siehe unten), kennen wir jetzt außer den Endothio-Thiobiazolinen noch 3.5-Endoxy-, Endothio- und Endimidotriazole. —

Von 3,5-Endoxydihydrotriazolen sind einige Repräsentanten schon vor längerer Zeit aufgefunden, aber nicht als solche erkannt worden, bis neuere Versuche[1]) mich unabweislich zur Annahme einer Sauerstoff-Brückenverbindung in diesen Molekeln führte. Es war mir nun interessant, meine frühere Annahme neuerdings insofern bestätigt zu finden, als das „Diphenylimidobiazolon" Marckwald's[2]) — a. a. O. von mir als Endoxydiphenyldihydrotriazol formuliert — sich direkt aus β-Diphenylsemikarbazid und Ameisensäure aufbauen läßt. Die Reaktion zwischen dem genannten Semikarbazid und Ameisensäure führt zunächst zum Formyldiphenylsemikarbazid, das sich bei Schmelztemperatur zum Endoxytriazol verdichtet:

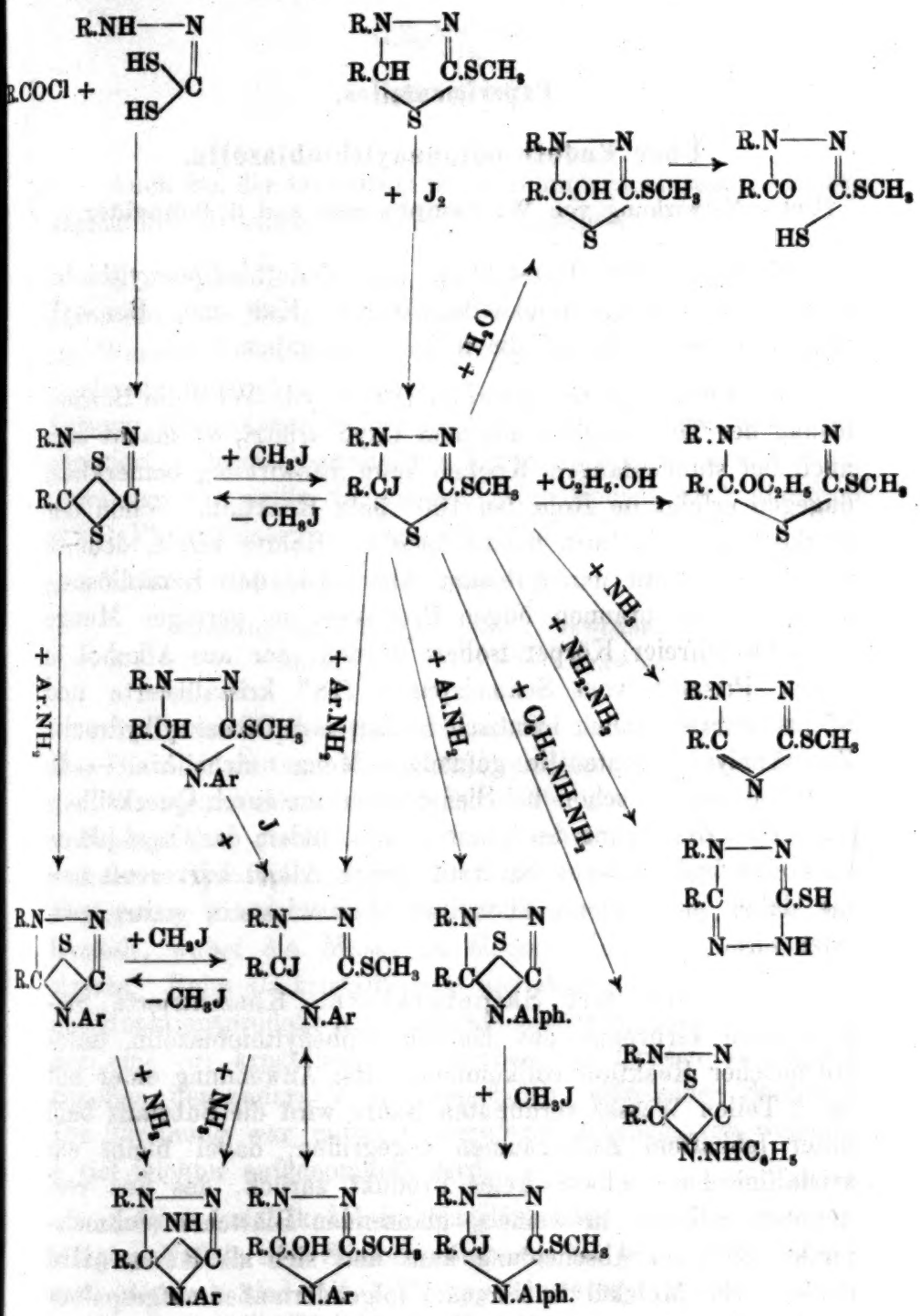


Die vorliegende Untersuchung wurde in den beiden verflossenen Jahren großenteils in Gemeinschaft mit den Herren W. Kamphausen, A. Spitta, E. Blume und S. Schneider ausgeführt; der Anteil der einzelnen Herren an der Arbeit ist aus dem experimentellen Teil ersichtlich.

In der folgenden Tabelle sind die neuen Verbindungen, soweit dieselben in genetischem Zusammenhang stehen, nochmals übersichtlich zusammengestellt.

---

[1]) Ber. 35, 974.
[2]) Das. 25, 3118.


R.NH—N
HS
C
HS
R.COCl +
R.N—N
R.CH C.SCH3
S
+ J2
R.N—N
R.C.OH C.SCH3
S
R.N—N
R.CO C.SCH3
HS
+ H2O
R.N—N
S
R.C C
S
+ CH3J
− CH3J
R.N—N
R.CJ C.SCH3
S
+C2H5.OH
R.N—N
R.C.OC2H5 C.SCH3
S
+ Ar.NH2
+ Ar.NH2
+ Al.NH2
+ C6H5.NH.NH2
+ NH2.NH2
+ NH3
R.N—N
R.CH C.SCH3
N.Ar
+ J
R.N—N
R.C C.SCH3
N
R.N—N
R.C C.SH
N—NH
R.N—N
S
R.C C
N.Ar
+CH3J
−CH3J
R.N—N
R.CJ C.SCH3
N.Ar
R.N—N
S
R.C C
N.Alph.
+ NH3
+ NH3
+ CH3J
R.N—N
S
R.C C
N.NHC6H5
R.N—N
NH
R.C C
N.Ar
R.N—N
R.C.OH C.SCH3
N.Ar
R.N—N
R.CJ C.SCH3
N.Alph.

Experimentelles.

Über Endothiodiphenylthiobiazolin.

(Unter Mitwirkung von **W. Kamphausen** und **S. Schneider.**)

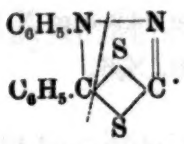
Bezüglich der Darstellung des Endothiodiphenylthiobiazolins aus phenyldithiokarbazinsaurem Kali und Benzoylchlorid verweise ich auf die früheren Angaben.[1])

Verhalten gegen Quecksilberoxyd: Wird die Benzollösung des Thiobiazolins mit dem Oxyd erhitzt, so macht sich auch bei stundenlangem Kochen keine Einwirkung bemerkbar, dagegen erfolgt im Rohr bei 100° bald Reaktion. Schon der starke Druck, der sich beim Öffnen des Rohres zeigte, deutete auf einen Zerfall der Substanz hin. Aus der Benzollösung konnte neben braunen öligen Produkten in geringer Menge ein schwefelfreier Körper isoliert werden, der aus Alkohol in feinen Prismen vom Schmelzpunkt 178° kristallisierte und höchst wahrscheinlich identisch ist mit α-β-Dibenzoylhydrazin. Zur Analyse reichte die gefundene Menge nicht hin. — In Alkohol erfolgte schon bei Siedetemperatur durch Quecksilberoxyd eine Zerstörung des Thiobiazolins, indem das Oxyd jedenfalls eine hydrolytische Spaltung gleich Alkali hervorruft und die dabei entstandene Phenyldithiokarbazinsäure weiter zersetzt wird.

Oxydation mit Salpetersäure: Konzentrierte Salpetersäure verbrennt das Endothiodiphenylthiobiazolin unter stürmischer Reaktion vollkommen. Bei Anwendung einer mit ca. 3 Teilen Wasser verdünnten Säure wird die Substanz bald unter lebhaftem Aufschäumen angegriffen; dabei bleibt ein kristallinisches, schwefelfreies Produkt zurück, das aus verdünntem Alkohol in weißen, glänzenden Blättchen (Schmelzpunkt 163°) zur Abscheidung kam und sich als Benzanilid erwies. Das Molekül ist demnach folgendermaßen aufgespalten worden:

---

[1]) Dies. Journ. [2] **60**, 218.



Auch bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat resultiert Benzanilid als einzig faßbares Reaktionsprodukt.

Einwirkung von Ammoniak: Die Substanz wurde mit der zehnfachen Menge alkoholischem Ammoniak 8 Stunden lang im Wasserbadofen erhitzt, die stark nach Schwefelammonium riechende Flüssigkeit abgedampft und der Rückstand zur Entfernung vorhandenen Schwefels mit wenig Schwefelkohlenstoff digeriert. Durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Alkohol gewannen wir weiße Nadeln vom Schmelzpunkt 201°, identisch mit 1-Phenylthiosemikarbazid, $C_6H_5NH.NH.CS.NH_2$.

0,1732 g Substanz gaben 38,8 ccm N bei 17° und 738 mm B.

	Berechnet für $C_7H_9N_3S$:	Gefunden:
N	25,14	25,29 %.

Endothiodiphenylthiobiazolin und Benzylamin: Das Biazolin wird mit überschüssigem Benzylamin so lange auf dem Wasserbad erhitzt, bis die Entwicklung von Schwefelwasserstoff aufgehört; die Reaktion tritt sofort ein, ist aber erst nach mehreren Stunden beendet. Die gelbe Schmelze wurde zur Entfernung überschüssigen Benzylamins mit wenig Äther behandelt, wobei die Masse zu einem gelben Kristallbrei erstarrte. Beim Umkristallisieren aus Alkohol zeigte sich, daß das Reaktionsprodukt aus zwei verschiedenen Körpern bestand, der eine (*a*) kristallisiert in derben, zu Drusen vereinigten Spießen, der andere (*b*) in wasserhellen, glänzenden Säulchen. Die Trennung war mittels Chloroform möglich, von welchem *b* viel leichter aufgenommen wird.

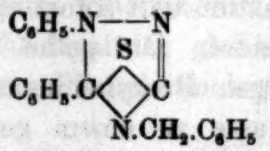
a wird aus Alkohol in glasglänzenden, zu Büscheln vereinigten Nadeln oder Säulen gewonnen, die bei 162° schmelzen und identisch sind mit 1-Phenyl-4-benzylthiosemikarbazid[1]) $C_6H_5.NH.NH.CS.NH.CH_2C_6H_5$.

[1]) Dixon, Ber. 26, Ref. 614,

0,1777 g Substanz gaben 26,2 ccm N bei 17° und 744 mm B.

	Berechnet für $C_{14}H_{15}N_3S$:	Gefunden:
N	16,34	16,74 %.

Den Körper *b* erhält man aus Alkohol in lebhaft glänzenden, farblosen bis schwach gelblichen, spröden Nadeln, die etwas über 250° schmelzen. Die Nadeln zeigen die merkwürdige Eigenschaft, beim Liegen oder bei Berührung — häufig innerhalb weniger Augenblicke — in ein aus mikroskopisch kleinen Prismen bestehendes Kristallpulver zu zerfallen, dessen Schmelzpunkt erheblich niedriger liegt. Kristallisiert man dieses Pulver nun wieder aus Alkohol oder Chloroform-Alkohol um, so erhält man schmale Blättchen oder bei langsamem Auskristallisieren schöne, lichtbrechende, wasserhelle Säulen, die bei 236° schmelzen; die Rückverwandlung in die höher schmelzenden Nadeln wurde niemals beobachtet. Übrigens bilden sich die bei 236° schmelzenden, beständigen Kristalle auch zuweilen direkt aus dem Rohprodukt, namentlich bei Anwendung von Chloroform-Alkohol als Lösungsmittel. Die Substanz wird von Äther und Benzol kaum, von Alkohol schwer, erheblich leichter von Chloroform aufgenommen und ist indifferent gegen Säure wie Alkali; sie stellt das 3,5-Endothio-1,5-diphenyl-4-benzyldihydro-1,2,4-triazol



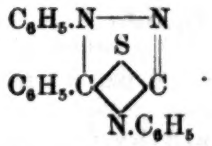
dar. — Kocht man Endothiodiphenylthiobiazolin mit Benzylamin in alkoholischer Lösung bei Gegenwart von Bleioxyd, so entsteht das vorbezeichnete Triazol fast ausschließlich, und zwar ist die Reaktion nach zweistündigem Sieden vollendet. Nach entsprechendem Einengen der Flüssigkeit fiel ein gelblich kristallinisches Produkt nieder, das aus Chloroform-Alkohol die stark glänzenden, lang ausgebildeten Kristalle vom Schmelzpunkt 236° lieferte.

0,1072 g Substanz gaben 12,2 ccm N bei 14° und 722 mm B.
0,1657 g Substanz gaben 0,1151 g $BaSO_4$.

	Berechnet für $C_{21}H_{17}N_3S$:	Gefunden:
N	12,24	12,71 %
S	9,33	9,53 „ .

Endothiodiphenylthiobiazolin und Anilin vereinigen sich zu

Endothio-1,4,5-triphenyldihydrotriazol



Das Thiobiazolin wird mit der gleichen Gewichtsmenge Anilin im Ölbad auf 150°—160° erhitzt, bis die Schwefelwasserstoffentwicklung beendet ist, wozu 10—12 Stunden erforderlich sind. Die dunkle Schmelze behandelt man zur Entfernung des überschüssigen Anilins mit Essigsäure, wobei die Masse bald erstarrt. Das in den gebräuchlichen Solventien sehr schwer lösliche Produkt wird am besten mit siedendem Chloroform aufgenommen, aus dem es sich auf Zusatz von Alkohol in gelblichen, derben Kriställchen abscheidet, die bei 314°—315° schmelzen und auch im übrigen die Eigenschaften des aus β-Diphenylthiosemikarbazid und Benzaldehyd resultierenden Körpers[1]) besitzen. Durch wiederholtes Umkristallisieren steigt der Schmelzpunkt erheblich. Am schönsten erhält man den Körper, wie wir gelegentlich beobachteten, durch Lösen in absolutem Alkohol (ca. 25 ccm auf 1 g Substanz) bei 160° im Rohr; beim Erkalten kommt das Triazol dann in schönen, lichtbrechenden, wohl ausgebildeten, farblosen Nadeln von stattlicher Größe zur Abscheidung. Der Schmelzpunkt dieser letzteren wurde bei 334°—336° gefunden.

Durch Erhitzen mit wäßrigem oder alkoholischem Kali wird die Substanz zunächst nicht angegriffen, erst anhaltendes Kochen (ca. 1 Stunde lang) in letztgenanntem Reagenz brachte sie langsam in Lösung. Die Flüssigkeit trübte sich jetzt mit Wasser nicht mehr, erst beim Neutralisieren mit Essigsäure fiel ein dunkles, schmieriges Öl nieder, aus dem sich nur eine ganz minimale Menge eines kristallinischen Körpers (Nadeln) isolieren ließ. Nach den Erfahrungen bei dem unten beschriebenen Endothiomethyldiphenyltriazol ist wohl anzunehmen, daß zunächst eine Spaltung in Benzoësäure und β-Diphenyl-

[1]) Ber. 34, 332 (1901).

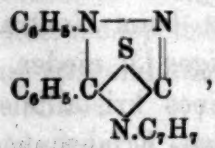
thiosemikarbazid eingetreten, letzteres aber unter dem Einfluß des siedenden Alkalis weiter zersetzt worden ist.

0,1166 g Substanz gaben 13,2 ccm N bei 14° und 739 mm B.
0,1787 g Substanz gaben 0,1193 g $BaSO_4$.

	Berechnet für $C_{20}H_{15}N_3S$:	Gefunden:
N	12,76	12,96 %
S	9,72	9,16 „ .

Endothiotriphenyldihydrotriazol kann man schließlich auf einem dritten Wege aus Diphenylthiosemikarbazid und Benzoylchlorid synthetisieren. Man übergießt zu dem Zweck 1 g Semikarbazid, fein pulverisiert, mit ca. 5 ccm Alkohol, gibt Natronlauge im Überschuß hinzu, wobei das Semikarbazid unter Salzbildung in Lösung geht, und verdünnt alsdann mit so viel Wasser, daß die rotgelbe Lösung noch klar bleibt; jetzt wird die Flüssigkeit sofort mit einem großen Überschuß an Benzoylchlorid (2 g) kräftig durchgeschüttelt, bis der Geruch des Chlorids verschwunden. Um das jetzt als braungelbes Öl abgeschiedene Reaktionsprodukt von nebenher gebildetem Benzoesäureester zu befreien, läßt man kurze Zeit Wasserdampf durch die Flüssigkeit blasen; dabei hängt sich eine zähe Masse an die Kolbenwandung an, aus der man durch zweimaliges Umkristallisieren aus Chloroform-Alkohol derbe Kriställchen mit den charakteristischen Eigenschaften des Endothiotriphenyltriazols erhält. — Die Ausbeute an Triazol ist keine günstige, sie beträgt ungefähr 15% vom angewandten Semikarbazid; neben unverändertem Semikarbazid findet man in den ersten Mutterlauge ein nicht weiter untersuchtes, gelbes, dickflüssiges Öl.

Endothio-1,5-diphenyl-4-paratolyldihydrotriazol



aus Endothiodiphenylthiobiazolin und Paratoluidin. Die Komponenten werden zu gleichen Gewichtsteilen 10—12 Stunden lang im Ölbad auf 170°—180° erhitzt. Durch Digerieren mit Essigsäure wird die Schmelze vom überschüssigen Toluidin

befreit und alsdann der Rückstand wiederholt aus Alkohol umkristallisiert. Man erhält so gelbe Prismen, die bei 301° bis 303° unter Zersetzung zu einem roten Öl zusammenschmelzen. Fast unlöslich in Äther, schwer löslich in Alkohol, leichter in Chloroform.

0,1577 g Substanz gaben 0,4244 g CO_2 und 0,079 g H_2O.
0,1692 g Substanz gaben 18 ccm N bei 14° und 731 mm B.
0,2213 g Substanz gaben 0,1565 g $BaSO_4$.

	Berechnet für $C_{21}H_{17}N_3S$:	Gefunden:
C	73,46	73,39 %
H	4,95	5,56 „
N	12,24	12,03 „
S	9,33	9,67 „.

Endothio-1,5-diphenyl-4-orthotolyldihydrotriazol

wird in der gleichen Weise wie die Paratolyl-Verbindung aus Endothiodiphenylthiobiazolin und Orthotoluidin gewonnen. Aus Chloroform-Alkohol scheidet die Verbindung sich in gelben, lebhaft glänzenden Prismen ab, die bei 249°—250° unter Zersetzung zu einem roten Öl schmelzen.

0,1713 g Substanz gaben 18,9 ccm N bei 16° und 732 mm B.
0,1765 g Substanz gaben 0,1169 g $BaSO_4$.

	Berechnet für $C_{21}H_{17}N_3S$:	Gefunden:
N	12,24	12,38 %
S	9,33	9,09 „.

Die Endothio-Thiobiazoline vermögen 2 Atome Jod zu addieren; löst man die Diphenylverbindung in Chloroform und fügt eine gleiche Lösung von Jod hinzu, so scheidet sich das

Perjodid des Endothiodiphenylthiobiazolins

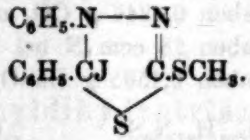
$C_{14}H_{10}N_2S_2J_2$

auf Zusatz von Äther als rotes Kristallpulver ab. Aus Chloroform umkristallisiert, stellt das Jodadditionsprodukt hübsche, ziegelrote, glänzende Kriställchen dar, die bei 145° schmelzen.

0,1720 g Substanz gaben 0,1545 g AgJ.

	Berechnet für $C_{14}H_{10}N_2S_2J_2$:	Gefunden:
J	48,48	48,54 %

1,5-Diphenyl-5-jodthiobiazolin-3-thiomethan



10 g Endothiodiphenylthiobiazolin werden fein pulverisiert mit ca. 50 ccm absolutem Alkohol und Jodmethyl in geringem Überschuß (5 g) auf dem Wasserbad am Rückflußkühler unter Quecksilberverschluß erwärmt. Bei Siedetemperatur geht das Biazolin innerhalb weniger Minuten in Lösung, während die anfänglich gelbrote Flüssigkeit hellgelb wird; sobald alles gelöst ist, entfernt man das Gefäß sofort vom Wasserbad und läßt erkalten. Auf Zusatz von Äther wird das Jodid in glänzenden, intensiv kanariengelben Blättchen gefällt. Aus Chloroform-Äther bilden sich derbe, zu Büscheln verwachsene Nadeln; ein Umkristallisieren ist jedoch nicht erforderlich, da das Rohprodukt sich als vollkommen rein erwies. Die Ausbeute ist sehr gut. Der Körper schmilzt bei 188° unter Blasenwerfen zu einem roten Öl; er ist unlöslich in Äther und Benzol, ziemlich leicht löslich in warmem Alkohol und sehr leicht in Chloroform.

0,205 g Substanz gaben 0,115 g AgJ.
0,206 g Substanz gaben 0,238 g $BaSO_4$.

	Berechnet für $C_{15}H_{13}N_2S_2J$:	Gefunden:
J	30,82	30,29 %
S	15,53	15,84 „ .

Beim Schmelzen des Jodids entweicht Jodmethyl. Führt man die Operation in einem Kölbchen unter Ausschluß von Feuchtigkeit — am besten im Vakuum — aus und erhitzt im Ölbad bei 180°—190° so lange, bis die Schmelze zu ruhigem Fluß gelangt ist, so läßt sich aus dem dickflüssigen, roten Rückstand Endothiodiphenylthiobiazolin isolieren. Die Schmelze wurde zu dem Zweck in wenig kaltem Chloroform gelöst und vorsichtig etwa das gleiche Volumen an Äther

hinzugefügt, wodurch die zersetzten Anteile als dunkles, harziges Öl gefällt werden, von dem man abgießt. In der Lösung setzten sich dann bald an der Gefäßwandung feste Kristallkörner an, aus denen durch Umkristallisieren aus absolutem Alkohol das Endothio-Thiobiazolin vollkommen rein in den orangegelben, glänzenden Kriställchen vom Schmelzp. 224° gewonnen wurde. — Zum Gelingen des Versuchs ist vollkommen trockene Substanz erforderlich, da Wasser in der unten erörterten Weise zersetzend auf das Jodid einwirkt. —

Wird die alkoholische Lösung des Jodids mit ätherischer Jodlösung versetzt, so kommt sofort das Perjodid $C_{15}H_{13}N_2S_2J.J_2$ in seidenglänzenden, braunen Nadeln zur Abscheidung; aus Chloroform-Äther umkristallisiert zeigen dieselben den Schmelzp. 121°.

0,187 g Substanz gaben 0,1997 g AgJ.

	Berechnet für $C_{15}H_{13}N_2S_2J_3$:	Gefunden:
J	57,20	57,70 %.

Dasselbe Perjodid erhält man andererseits aus 1,5-Diphenylthiobiazolin-3-thiomethan[1]), wenn man zur alkoholischen Lösung desselben langsam die für 4 Atome berechnete Menge Jod, in Äther gelöst, hinzufügt; nach einiger Zeit beginnen die oben erwähnten braunen Nadeln auszukristallisieren. —

Das Diphenyljodthiobiazolinthiomethan geht beim Erwärmen mit verdünnter Natronlauge bald in Lösung; aus dieser Lösung fällt beim Ansäuern ein weißer, kristallinischer Niederschlag, der aus Alkohol in glänzenden Blättchen vom Schmelzp. 201°—202° kristallisierte und sich identisch erwies mit Benzoylphenyldithiokarbazinsäuremethylester, $C_6H_5.N(CO.C_6H_5).NH.CSSCH_3$.[2])

0,1543 g Substanz gaben 0,3362 g CO_2 und 0,0702 g H_2O.
0,1998 g Substanz gaben 0,309 g $BaSO_4$.

	Berechnet für $C_{15}H_{14}ON_2S_2$:	Gefunden:
C	59,60	59,42 %
H	4,63	5,05 „
S	21,19	21,22 „.

[1]) Ber. 28, 2647.
[2]) Dies. Journ. [2] 61, 341.

Dasselbe Spaltungsprodukt entsteht auch, wenn das Jodid längere Zeit mit Wasser oder in alkoholischer Lösung gekocht wird. Suspendiert man die Jodverbindung in einer Lösung von Natriumbikarbonat und schüttelt mit Äther durch, so bemerkt man an der sofort eintretenden Färbung des Äthers, daß von diesem ein gelbes Produkt aufgenommen wird. Der ätherische Auszug entfärbt sich jedoch bald mehr und mehr, während gleichzeitig Blättchen zur Abscheidung kommen, die mit dem eben erwähnten Benzoyldithiokarbazinsäureester identisch sind. Wendet man an Stelle von Bikarbonat Natronlauge an, so geht die Umwandlung des gelben Körpers noch bedeutend schneller vor sich.

Diphenyläthoxythiobiazolin-thiomethan

Man übergießt das Jodthiobiazolin mit einer kalten Lösung von überschüssigem Natrium in Alkohol. Das Jodid wird bald von der Lösung aufgenommen und das Reaktionsprodukt kann alsdann durch Zusatz von reichlich Wasser gefällt werden; es ist leicht löslich in Äther und Benzol, von Alkohol und Gasolin wird es in der Wärme ebenfalls ziemlich leicht aufgenommen. Aus Gasolin erhält man den Körper in feinen, weißen Nadeln, aus nicht zu konzentrierter alkoholischer Lösung in derben, spießigen Blättern. Schmelzp. 106°.

0,2269 g Substanz gaben 0,5125 g CO_2 und 0,1142 g H_2O.
0,156 g Substanz gaben 11,2 ccm bei 12° und 738 mm B.

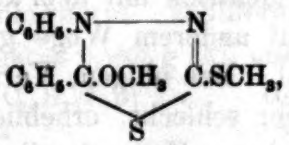
	Berechnet für $C_{17}H_{18}ON_2S_2$:	Gefunden:
C	61,82	61,60 %
H	5,45	5,58 „
N	8,48	8,27 „.

Der Äthyläther wird auch erhalten, wenn das Jodid bei Gegenwart von Alkohol mit Alkalilauge behandelt wird, es bildet sich in diesem Falle jedoch stets nebenher etwas Benzoylphenyldithiokarbazinsäureester, der aus der alkoholischen Reaktionsflüssigkeit durch Säure gefällt werden kann. Ferner

zeigte sich, daß allgemein in Anwesenheit von Alkohol durch Alkali — gleichgültig ob man Ätzalkali, Alkalikarbonat oder schließlich auch Silberoxyd wählt — in der Kälte vorzugsweise die Äthoxyverbindung, bei Siedetemperatur dagegen mehr der Benzoyldithiokarbazinsäureester entsteht.

Aus der ätherischen Lösung des Äthoxythiobiazolins wird durch alkoholische Salzsäure das dem Jodthiobiazolin entsprechende Chlorid gefällt, das aus Alkohol-Äther in farblosen Nädelchen sich absetzt; dieselben schmelzen bei 120° und werden von Wasser gelöst. Wird das Chlorid mit Soda oder besser mit Bikarbonat-Lösung übergossen, so wandelt es sich sofort in ein intensiv hellgelbes, amorphes Pulver um; beim Versuch, dasselbe in Alkohol zu lösen, wurde es innerhalb weniger Minuten farblos und kristallinisch; es fand Isomerisation zu der mehrfach erwähnten Benzoylverbindung statt. In ätherischer oder Benzol-Lösung geht die Umlagerung langsamer vor sich, beim Eindunsten der Lösung blieb jedoch neben der Benzoylverbindung stets nur ein zähes gelbes Öl an den Gefäßwänden haften. Fügt man zur konzentrierten, absolut alkoholischen Lösung der Äthoxyverbindung die entsprechende Menge konz. Jodwasserstoffsäure, so färbt sich die Lösung momentan intensiv gelb, ein Zeichen, daß das Jodid zurückgebildet wird; auch kristallisiert letzteres auf Zusatz von etwas Äther aus.

Diphenylmethoxythiobiazolinthiomethan



entsteht aus dem Jodid bei Gegenwart von Methylalkohol unter sonst gleichen Bedingungen wie die Äthylverbindung. Aus verdünntem Alkohol fällt es als lebhaft glänzende Kristallmasse nieder, die sich unter dem Mikroskop als ein Haufwerk von wasserklaren, vierseitigen, an den Enden zugespitzten Säulchen zu erkennen gibt; bei langsamem Auskristallisieren bilden sich mehr flache, spießige Kristalle. Die Löslichkeit ist dieselbe wie bei dem Äthyläther. Schmelzp. 82°. In alkoholischer

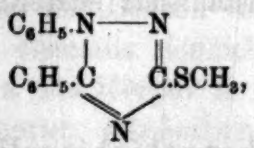
Salzsäure bildet sich wieder das oben erwähnte Chlorid vom Schmelzp. 120°.

0,1879 g Substanz gaben 0,417 g CO_2 und 0,0875 g H_2O.

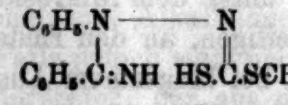
	Berechnet für $C_{16}H_{16}ON_2S_2$:	Gefunden:
C	60,75	60,52 %
H	5,06	5,17 „ .

Mit alkoholischem Ammoniak tritt Diphenyljodthiobiazolinthiomethan sofort in Reaktion; aus der hellgelben Lösung fiel nach einigen Stunden auf Wasserzusatz ein öliges Produkt nieder, das mit Äther aufgenommen wurde; die ausgeätherte Flüssigkeit enthielt reichliche Mengen Benzoylphenyldithiokarbazinsäuremethylester. Der ätherische Auszug wurde eingeengt, und die konzentrierte Lösung nach Zugabe von etwas Alkohol der Verdunstung überlassen; dabei blieben neben einem roten Öl schön ausgebildete, derbe, rautenförmige Tafeln zurück. Durch Waschen mit wenig Alkohol wurde das Öl entfernt und die Kristalle alsdann mit warmem Alkohol aufgenommen; aus letztgenannter Lösung schossen fast farblose, derbe Nadeln an, die bei 103°—104° schmolzen. In dem Körper liegt das

1,5-Diphenyltriazol-3-thiomethan,



vor; es ist zweifellos identisch mit dem kürzlich von Wheeler und Beardsley[1]) auf anderem Wege gewonnenen Diphenylmethylmerkaptotriazol. Bei obigem Verfahren sind die Ausbeuten an Triazol sehr schlecht, erheblich besser werden sie, wenn man das Jodid kurze Zeit mit alkoholischem Ammoniak im Rohr bei Wasserbadtemperatur erhitzt. (Möglicherweise liegt in dem öligen ersterhaltenen Nebenprodukt die Imidoverbindung



[1]) Chem. Centralbl. 1902, I, 1299.

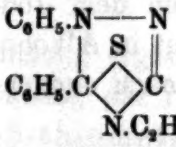
vor, die durch weiteres Erhitzen wieder zum Triazol verdichtet wird.)

0,151 g Substanz gaben 0,371 g CO_2 und 0,0737 g H_2O.
0,1475 g Substanz gaben 20,2 ccm N bei 13° und 736 mm B.
0,1838 g Substanz gaben 0,1568 g $BaSO_4$.

	Berechnet für $C_{15}H_{13}N_3S$:	Gefunden:
C	67,40	67,07 %
H	4,86	5,42 „
N	15,73	15,66 „
S	11,99	11,69 „.

Diphenyltriazolthiomethan zeigt basische Eigenschaften; aus der ätherischen Lösung wird durch alkoholische Salzsäure das Chlorhydrat kristallinisch gefällt.

Endothio-1,5-diphenyl-4-äthyldihydrotriazol,



aus Diphenyljodthiobiazolinthiomethan und Äthylamin. Das Jodid wird mit wenig Alkohol übergossen und Äthylamin (33%ige Lösung) im Überschuß hinzugegeben; alsbald macht sich die Entwicklung von Methylmerkaptan bemerkbar, und nach einiger Zeit scheiden sich aus der — zur Beschleunigung der Reaktion event. noch schwach erwärmten — Lösung gelbliche, schön ausgebildete, diamantglänzende Rhomboeder ab, die nach dem Umkristallisieren aus Alkohol bei 232° schmelzen, Fast unlöslich in Äther, ziemlich leicht löslich in siedendem Alkohol, leicht in Chloroform. Indifferent gegen Säuren.

0,1998 g Substanz gaben 0,5003 g CO_2 und 0,108 g H_2O.

	Berechnet für $C_{16}H_{15}N_3S$:	Gefunden:
C	68,32	68,26 %
H	5,34	6,05 „.

Bringt man Jodthiobiazolin mit Benzylamin (zu gleichen Gewichtsteilen) zusammen, so entweichen unter lebhafter Erwärmung der Masse Ströme von Methylmerkaptan und das Ganze erstarrt bald zu einer gelblichen Gallerte; dieselbe wird mittels wenig Wasser von überschüssigem Benzylamin befreit und der Rückstand in siedendem Alkohol gelöst. Beim Erkalten fallen stark glänzende Nadeln nieder, die zu-

nächst meist über 250° (meist bei 255°—256°) schmelzen, bald aber zerfallen und dann nach nochmaligem Umkristallisieren in wasserklaren Säulen vom Schmelzp. 236° gewonnen werden. Die Identität mit dem oben beschriebenen Endothiodiphenylbenzyldihydrotriazol ist also nicht zu verkennen.

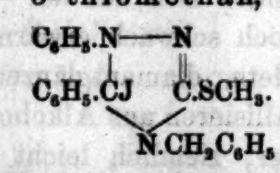
0,2006 g Substanz gaben 0,539 g CO_2 und 0,0967 g H_2O.
0,1704 g Substanz gaben 18,4 ccm N bei 19° und 748 mm B.
0,1996 g Substanz gaben 0,1294 g $BaSO_4$.

	Berechnet für $C_{21}H_{17}N_3S$:	Gefunden:
C	73,49	73,28 %
H	4,95	5,35 „
N	12,24	12,29 „
S	9,33	8,90 „.

Die Reaktion zwischen dem Jodthiobiazolin und Benzylamin kann man ebenso gut in Alkohol vor sich gehen lassen; das Triazol kommt dann nach einiger Zeit in hellgelben Prismen zur Abscheidung.

Das vorliegende Endothiotriazol vereinigt sich mit Jodmethyl zum

1,5-Diphenyl-4-benzyl-5-joddihydrotriazol-3-thiomethan,



Endothiodiphenylbenzyltriazol wird mit etwa der zehnfachen Menge Methylalkohol und Jodmethyl in geringem Überschuß am Rückflußkühler unter Quecksilberverschluß erhitzt. Beim Sieden erfolgt innerhalb weniger Minuten Lösung; nach dem Erkalten kristallisiert das Jodid in farblosen, langgestreckten Blättchen aus, die nach dem Umkristallisieren aus Alkohol bei 176° schmelzen.

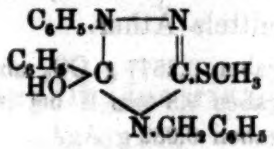
0,2309 g Substanz gaben 0,1097 g AgJ.

	Berechnet für $C_{22}H_{20}N_3SJ$:	Gefunden:
J	26,18	25,67 %.

Behandelt man das Jodid mit Ätzkali bei Gegenwart von Alkohol, so geht es bald in Lösung und auf Wasserzusatz fällt

ein jodfreier Körper in farblosen, feinen, verfilzten Nadeln aus, die, mittels Alkohol umkristallisiert, bei 135° schmelzen. Leicht löslich in Alkohol und warmem Benzol, schwerer in Äther. Die Substanz besitzt ausgesprochen basische Eigenschaften; in alkoholischer Salzsäure löst sie sich spielend in der Kälte und mittels Äther wird das Chlorid als farbloses Öl gefällt, das in Wasser dissoziiert. Auch wäßrige konz. Salzsäure nimmt die Substanz auf, die Lösung trübt sich auf Zusatz von Wasser, wird aber bei weiterem Verdünnen wieder klar; dementsprechend löst sich die Base auch in ganz verdünnter Säure und wird durch Soda unverändert gefällt. — Bei Gegenwart von Jodwasserstoff bildet sich das ursprüngliche Jodid zurück, und zwar kommt dasselbe aus der konz. alkoholischen Lösung der Base auf Zusatz der genannten Säure bald zur Abscheidung.

Eine Stickstoffbestimmung ergab Zahlen, die auf den dem Jodid entsprechenden Alkohol, das 1,5-Diphenyl-4-benzyl-5-oxydihydrotriazol-3-thiomethan

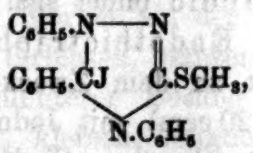


stimmen:

0,107 g Substanz gaben 10,8 ccm N bei 15° und 738 mm B.

	Berechnet für $C_{22}H_{21}ON_3S$:	Gefunden:
N	11,2	11,47 %.

1,3,5-Triphenyl-5-joddihydrotriazol-3-thiomethan



aus Diphenyljodthiobiazolinthiomethan und Anilin. Bringt man das Jodid mit Anilin zusammen, so entweicht alsbald Schwefelwasserstoff; beim Erwärmen ist die Reaktion innerhalb weniger Minuten beendet. Das entstandene rubinrote Öl erstarrt bald zu einer festen Gallerte, in der bei längerem Stehen weiße Kristalle anschießen. Man schüttelt das noch flüssige Reaktionsprodukt mit wenig verdünnter Essigsäure behufs Entfernung des überschüssigen Anilins kräftig durch und kristallisiert die

erstarrte Masse mittels Chloroform-Alkohol um. Auf diese Weise erhält man Haufwerke von kleinen, weißen, flachen Nadeln oder länglichen Blättern, die beim Aufbewahren im Exsikkator unter Verlust von Kristallalkohol bald ihren Glanz verlieren. Der Schmelzpunkt der reinen, getrockneten Substanz liegt bei 330°. Unlöslich in Äther und Benzol, schwer löslich in Alkohol, leichter in Chloroform. Das Jodid wird aus alkoholischer Lösung durch Wasserzusatz unverändert gefällt, auch beim Kochen in verdünntem Alkohol tritt keine Reaktion ein.

Für die Darstellung des Jodtriazols aus dem Thiobiazolin verfährt man am besten derart, daß man das Jodthiobiazolin mit etwa der fünffachen Gewichtsmenge Alkohol übergießt und Anilin im Überschuß hinzugibt; es erfolgt bald Lösung — Erwärmen ist zu vermeiden, da sonst Benzoylphenyldithiokarbazinsäuremethylester als Nebenprodukt entsteht — und über Nacht scheidet sich das Jodtriazol in hübschen, derben Kriställchen oder meist in zu Büscheln verwachsenen, flachen Nadeln ab; den Rest fällt man mittels Äther.

0,1462 g Substanz gaben 0,2877 g CO_2 und 0,0542 g H_2O.
0,1132 g Substanz gaben 9,3 ccm N bei 20° und 738 mm B.
0,1668 g Substanz gaben 0,082 g AgJ.

	Berechnet für $C_{21}H_{18}N_3SJ$:	Gefunden:
C	53,50	53,66 %
H	3,82	4,11 „
N	8,91	9,12 „
J	26,96	26,65 „.

Das vorstehende Jodid bildet sich ferner durch Addition von Jodmethyl an Endothiotriphenyldihydrotriazol (S. 219). Man erhitzt zu dem Zweck Endothiotriazol (1 g) in Methylalkohol (ca. 20 ccm) mit Jodmethyl (0,8 g) auf dem Wasserbade unter Druck zum Sieden, bis die Substanz in Lösung gegangen; beim Erkalten kristallisiert das Jodtriazolthiomethan namentlich bei Zusatz von Äther fast quantitativ in kleinen, weißen Nadeln aus.

Schließlich entsteht Triphenyljoddihydrotriazolthiomethan auf drittem Wege aus Triphenyldihydrotriazolmethan[1]) durch Einführung von Jod, und zwar erhält man

[1]) Ber. 34, 339.

auf folgende Weise das Jodid gleich rein und in bester Ausbeute. Man nimmt das Triazol in wenig Chloroform auf und läßt eine gleiche Lösung von Jod (2 At.) langsam einfließen, wobei die einfallenden Tropfen sofort entfärbt werden. Fügt man nach Beendigung der Operation das gleiche Volumen Alkohol zur Reaktionsflüssigkeit und läßt das Chloroform verdunsten, so kristallisiert das Jodid in zu Warzen vereinigten, glänzenden, flachen Nadeln aus, die wieder in charakteristischer Weise die Erscheinung des Verwitterns zeigen. Zur Kontrolle wurde noch der Jodgehalt einer im Toluolbad getrockneten Probe bestimmt.

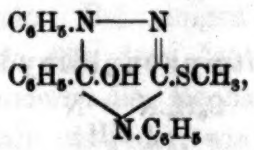
0,1276 g Substanz gaben 0,0628 g AgJ.

	Berechnet für $C_{21}H_{18}N_3SJ$:	Gefunden:
J	26,96	26,53 %.

Der letztgenannte Weg ist für die Bereitung größerer Mengen des Jodtriazols der geeignetste.

Das Jodtriazol wird in Alkohol bei Gegenwart von Ätzalkali in

Triphenyloxydihydrotriazolthiomethan,



übergeführt. Die gelblich gefärbte alkalische Flüssigkeit trübt sich bei Zusatz von Wasser und scheidet nach längerem Stehen einen kristallinischen Körper ab, der aus konzentrierter alkoholischer Lösung in farblosen, glänzenden, schmalen Blättchen anschießt, aus verdünnterer Lösung in glasglänzenden, zu Büscheln vereinigten, kleinen, länglichen Prismen. Schmelzpunkt 157°. Leicht löslich in Chloroform, ebenso in Benzol und Alkohol in der Wärme, ziemlich schwer löslich in Äther.

0,150 g Substanz gaben 0,383 g CO_2 und 0,0762 g H_2O.
0,1515 g Substanz gaben 0,0945 g $BaSO_4$.

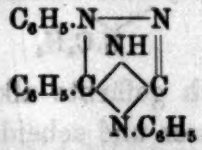
	Berechnet für $C_{21}H_{19}ON_3S$:	Gefunden:
C	69,80	69,63 %
H	5,26	5,64 „
S	8,86	8,51 „.

Fügt man zur alkoholischen Lösung der Oxyverbindung Jodwasserstoffsäure, so wird das Triazoljodid zurückgebildet und fällt sofort kristallinisch nieder.

Während Jodthiobiazolin so sehr zur Bildung alkylierter Oxyverbindungen neigt, wurden hier merkwürdigerweise derartige Äther nicht beobachtet. Mit kalten Lösungen von Natriummethylat oder -äthylat setzte sich das Triazoljodid nicht glatt um, dagegen wurde in der Wärme immer wieder das oben beschriebene Karbinol erhalten.

Wird Triphenyljodtriazolthiomethan mit alkoholischem Ammoniak zwei Stunden lang auf 160° erhitzt, so findet man nach dem Erkalten im Rohr prächtig glänzende, große, wasserhelle Nadeln auskristallisiert, die sich identisch erwiesen mit Endothiotriphenyltriazol. Denselben Effekt, die Abspaltung von Jodmethyl, erreichten wir unter sonst gleichen Bedingungen bei Anwendung von Äthylamin, Benzylamin, Anilin und Pyridin. Steigert man dagegen mit alkoholischem Ammoniak die Temperatur auf 180° und erhält sie längere Zeit (6—7 Stunden lang) auf dieser Höhe, so bleibt der Rohrinhalt beim Erkalten klar; erst nachdem die Flüssigkeit entsprechend eingeengt, scheidet sich

Endimidotriphenyldihydrotriazol,



als ein aus feinen Nadeln bestehender, voluminöser Kristallbrei ab; durch Umkristallisieren aus Alkohol erhält man daraus weiße, seidenglänzende, verfilzte Nadeln, die bei 203° schmelzen. Ziemlich schwer löslich in Alkohol und Äther, leicht in warmem Benzol und Chloroform. Die Ausbeute beträgt nur wenig über 10% vom angewandten Jodtriazol; der größere Teil des Jodids erleidet eine anderweitige Umwandlung, deren Produkt beim Eindampfen der letzten Anteile der Reaktionsflüssigkeit als gelbes, dickflüssiges Öl zurückbleibt, das nicht näher untersucht wurde.

0,1099 g Substanz gaben 0,3079 g CO_2 und 0,0547 g H_2O.
0,1661 g Substanz gaben 27,3 ccm N bei 20° und 733 mm B.

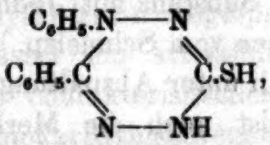
	Berechnet für $C_{20}H_{16}N_4$:	Gefunden:
C	76,92	76,48 %
H	5,13	5,41 „
N	17,95	18,15 „.

Die Endimido-Verbindung ist im Gegensatz zu den Endothio- und Endoxytriazolen durch — allerdings sehr schwache — Basizität ausgezeichnet; sie löst sich in konzentrierter Salzsäure, wird aber schon durch geringen Zusatz von Wasser wieder als solche gefällt. Aus einer mit alkoholischer Salzsäure versetzten ätherischen Lösung der Base kam nach einiger Zeit ein salzsaures Salz in hübschen Nadelbüscheln zur Kristallisation. Schmelzpunkt unscharf gegen 200°.

Auch aus dem Endothiotriphenyltriazol läßt sich die Endimido-Verbindung durch Austausch des Schwefels gegen die Imidgruppe gewinnen. Man erhitzt zu dem Zweck 1 g der Schwefelverbindung mit 20 ccm alkoholischem Ammoniak 5 Stunden lang im Rohr auf 210°—220°; aus der eingeengten Reaktionsflüssigkeit fielen dann die oben beschriebenen feinen Nadeln vom Schmelzp. 203° nieder, deren Menge allerdings nur wenige Centigramm betrug.

Am Brückenstickstoff alkylierte Endimidotriazole scheinen nicht existenzfähig zu sein. Bei einigen Versuchen der Darstellung solcher Derivate aus dem Jodtriazol mittels Aminbasen machten wir vielmehr die Beobachtung, daß sowohl Äthylamin wie Benzylamin entweder, wie schon oben erwähnt, die Abspaltung von Jodmethyl bewirkten oder aber bei Steigerung der Temperatur auf 210°—220° in sehr geringer Menge wiederum die oben genannte Endimido-Verbindung entstand, deren Bildung wohl durch einen partiellen Zerfall der genannten Aminbasen in Ammoniak und Alkohol zu erklären ist.

Diphenyl-sym. N-dihydrotetrazinthiol,



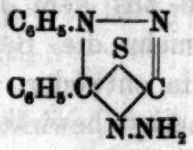
aus Diphenyljodthiobiazolinthiomethan und Hydrazin. Das Jodid wird in Alkohol suspendiert und Hydrazinhydrat in 50%iger wäßriger Lösung (2 Mol.) hinzugegeben; dabei tritt

sofort der Geruch nach Methylmerkaptan auf (auch wird etwas Schwefelwasserstoff frei), während das Jodid innerhalb weniger Augenblicke in Lösung geht. Man läßt noch kurze Zeit stehen und fügt Wasser bis zur Trübung hinzu, worauf die Abscheidung eines gelblichen Kristallpulvers beginnt. Der neue Körper ist schwer löslich in Alkohol, leichter in Benzol, am besten wird er von Chloroform aufgenommen. Zum Reinigen eignet sich Benzol, und zwar erhält man daraus zu kleinen Aggregaten vereinigte Nädelchen vom Schmelzp. 208°. Die Substanz wird von verdünnter Natronlauge wie auch von Sodalösung spielend leicht mit gelber Farbe aufgenommen.

0,1628 g Substanz gaben 0,3754 g CO_2 und 0,0721 g H_2O.
0,1617 g Substanz gaben 31,1 ccm N bei 25° und 743 mm B.
0,2348 g Substanz gaben 0,207 g $BaSO_4$.

	Berechnet für $C_{14}H_{12}N_4S$:	Gefunden:
C	62,68	62,91 %
H	4,48	4,93 „
N	20,89	20,95 „
S	11,90	12,13 „.

Im Hinblick auf das Verhalten des Phenylhydrazins gegen das Thiobiazolinjodid (siehe unten) war für die vorliegende Verbindung auch die Aminotriazol-Formel



in Betracht zu ziehen.

Gegen letztere spricht jedoch erstens die saure Natur des Körpers, und zweitens fand beim Erhitzen mit Benzaldehyd (selbst bei 150°) eine Kondensation nicht statt; die Gegenwart einer primären Aminogruppe ist also ausgeschlossen. Schließlich liefert die Substanz mit Jodmethyl einen Methyläther (gelbe Nädelchen vom Schmelzp. 156°), der beim Kochen mit alkoholischem Kali unter Abspaltung von Methylmerkaptan zerlegt wird; damit ist auch die Merkaptannatur der Verbindung nachgewiesen. —

Bei der Einwirkung von Phenylhydrazin auf das Thiobiazolinjodid entsteht das

Phenylhydrazon des Benzoylphenyldithiokarbazinsäuremethylesters,

$$\begin{array}{l} C_6H_5.N-NH.CSSCH_3 \\ \quad\quad\quad | \\ C_6H_5.C:N.NHC_6H_5 \end{array}.$$

Zur alkoholischen Suspension des Jodids gibt man das Doppelte der molekularen Menge Phenylhydrazin; bei Gegenwart der momentan einsetzenden Reaktion wird weder Schwefelwasserstoff noch Merkaptan frei, vorausgesetzt, daß die Flüssigkeit nicht erhitzt wird. Das Reaktionsprodukt beginnt nach einiger Zeit auszukristallisieren, und zwar ist dasselbe für die weitere Verarbeitung gleich hinlänglich rein; den Rest gewinnt man aus der Mutterlauge durch Verdünnen mit Wasser unter Zusatz von etwas Essigsäure.

Das Hydrazon bildet, aus Chloroform-Alkohol kristallisiert, gut ausgebildete, glasglänzende, kleine Nadeln, die meist einen Stich ins Rötliche haben und bei 145°—146° unter Blasenwerfen zu einem dunkelbraunen Öl schmelzen. Schwer löslich in Alkohol, leicht in Chloroform und Benzol, etwas schwerer in Äther.

Der Körper zeigt in geringem Grade basische und saure Eigenschaften. Die ätherische Lösung wird durch alkoholische Salzsäure getrübt, andrerseits erhält man in Alkohol bei Zusatz von Natronlauge sofort eine Lösung, die mit Wasser keine Trübung mehr erfährt.

0,1576 g Substanz gaben 20,2 ccm N bei 19° und 732 mm B.
0,1355 g Substanz gaben 0,1588 g $BaSO_4$.

	Berechnet für $C_{21}H_{20}N_4S_2$:	Gefunden:
N	14,28	14,17 %
S	16,32	16,08 „.

Kocht man die alkoholische Lösung des Hydrazons bei Gegenwart von Salzsäure und Schwefelsäure einige Minuten lang, so wird Phenylhydrazin abgespalten; aus der sauren Lösung fällt mit Wasser ein kristallinisches Produkt nieder, das aus Alkohol die charakteristischen glänzenden Blättchen des Benzoylphenyldithiokarbazinsäuremethylesters vom Schmelzwunkt 201° liefert. In diesem Versuchsergebnis findet die oben verzeichnete Formel die beste Stütze.

Wird das Hydrazon zum Schmelzen erhitzt, so entweicht

unter Aufschäumen Methylmerkaptan; sobald die Gasentwicklung nachgelassen, löst man die noch ölige, braune Schmelze in wenig Alkohol, worauf alsbald die Flüssigkeit zu einem gelben Kristallbrei erstarrt. Das beim Absaugen des Alkohols erhaltene gelbe Kristallpulver löst sich sehr leicht in Benzol, weniger in Äther und schwer in Gasolin. Von Äthyl- und Methylalkohol wird es ziemlich schwer aufgenommen und kristallisiert aus letzterem in kleinen, derben, gelblichen Nadeln, die sich gegen 130° bräunen und bei 132° zu einem dunkelbraunen Öl schmelzen. Die Substanz ist ziemlich empfindlich gegen oxydierende Agentien; die ätherische Lösung färbt sich an der Luft in kurzer Zeit dunkelgrün; denselben Effekt erreicht man in anderen Lösungen momentan mittels Quecksilberoxyd. Mit Salzsäure entsteht ein Salz, das durch Wasser zerlegt wird.

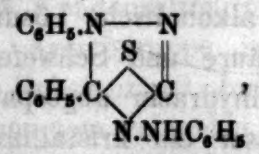
I. 0,1981 g Substanz gaben 28,8 ccm N bei 15° und 734 mm B.
II. 0,1633 g Substanz gaben 24 ccm N bei 19° und 738 mm B.
0,1687 g Substanz gaben 0,1109 g $BaSO_4$.

	Berechnet für $C_{20}H_{16}N_4S$:	Gefunden: I.	II.
N	16,28	16,43	16,39 %
S	9,30	9,01	— .

In Übereinstimmung mit den Beobachtungen bei der Darstellung zeigt die Analyse also, daß die vorliegende Verbindung aus dem Hydrazon durch Austritt der Elemente des Methylmerkaptans entstanden ist. Da der neue Körper saure Eigenschaften nicht besitzt, so bleibt für den Kondensationsverlauf nur die eingangs gegebene Erklärung übrig.

Darnach liegt

Endothio-1,5-diphenyl-4-anilido-dihydrotriazol,

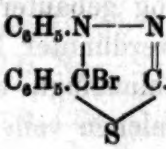


vor. Mit dieser Auffassung deckt sich auch das Verhalten gegen salpetrige Säure; versetzt man nämlich die angesäuerte alkoholische Lösung mit der entsprechenden Menge Nitritlösung, so entsteht ein Produkt, das auf vorsichtigen Zusatz von Wasser in feinen, verfilzten, bräunlichen Nadeln zur Ab-

scheidung kommt und mit Hülfe der Liebermannschen Reaktion als ein Nitrosamin erkannt wurde. — Die Grünfärbung, die das Triazol unter dem Einfluß oxydierender Agentien erfährt, ist möglicherweise auf die Bildung eines tetrazonartigen Körpers zurückzuführen. —

Ebenso wie Jod läßt sich auch Brom in Diphenylthiobiazolinthiomethan einführen und zwar fällt das

Diphenylbromthiobiazolinthiomethan,



in Form seines Perbromids $C_{15}H_{13}N_2.S_2Br.Br_2$ aus, wenn man in die Benzollösung des Thiobiazolins die für 4 Atome berechnete Menge Brom, ebenfalls in Benzol gelöst, langsam eintropfen läßt. Hat man in nicht zu konzentrierter Lösung gearbeitet, so kommt das in Benzol sehr schwer lösliche Bromid gleich kristallinisch zur Abscheidung. Durch Umkristallisieren aus Chloroform erhält man gelbe, verfilzte Nadeln. Schmelzpunkt 172°.

0,1805 g Substanz gaben 0,1918 g AgBr.

	Berechnet für $C_{15}H_{13}N_2S_2Br_3$:	Gefunden:
Br	45,71	45,22 %.

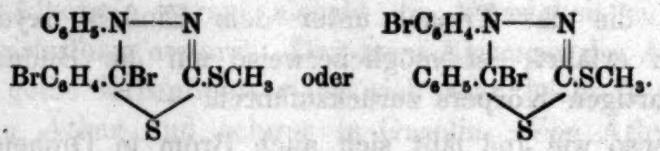
Das Perbromid ist in allen Solventien fast unlöslich, bei längerem Kochen mit Alkohol geht es jedoch unter Abspaltung von Brom in Lösung; aus der farblosen Flüssigkeit werden nun durch Äther glänzende Nädelchen gefällt, die bei 196° unter Aufschäumen zu einem rotbraunen Öl schmelzen.

0,1451 g Substanz gaben 8,6 ccm N bei 21° und 730 mm B.
0,2483 g Substanz gaben 0,2113 g AgBr.

	Berechnet für $C_{15}H_{12}N_2S_2Br_2$:	Gefunden:
N	6,30	6,41 %
Br	36,04	36,24 „.

Der Körper enthält also noch 2 Atome Brom, und zwar ist von diesen eins labil, das andere wird von Ätzalkali selbst in der Wärme nicht herausgenommen; letzteres muß deshalb in einen der beiden Benzolkerne gewandert sein, wodurch für

das neue Bromid die Wahl zwischen den beiden folgenden Formeln bleibt:



Unter Verzicht auf den Nachweis der Stellung des im Benzolkern gebundenen Broms haben wir uns nur durch einige Versuche vergewissert, daß in dem neuen Bromid ein dem Diphenyljodthiobiazolin analog gebauter Körper vorliegt.

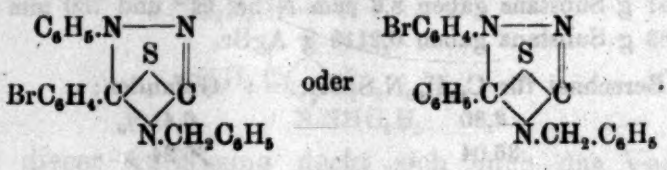
Durch Erwärmen mit verdünnter Natronlauge, der man zweckmäßig etwas Alkohol hinzufügt, wird das Bromid in ein alkalilösliches Produkt (Nädelchen vom Schmelzp. 165°) übergeführt, das in seinem Verhalten dem Benzoylphenyldithiokarbazinsäuremethylester gleicht und jedenfalls ein Bromderivat desselben darstellt.

Bei der Einwirkung von Benzylamin tritt wie bei dem Jodthiobiazolin unter Freiwerden von Methylmerkaptan schon in der Kälte Reaktion ein, die bei gelindem Erwärmen im Wasserbad schnell beendet ist. Aus der alkoholischen Lösung der zuvor mit etwas Wasser behandelten Masse setzten sich beim Erkalten lebhaft glänzende, rautenförmige Blättchen ab. Schmelzp. 218°.

0,2451 g Substanz gaben 21,2 ccm N bei 20° und 734 mm B.
0,232 g Substanz gaben 0,1063 g AgBr.

	Berechnet für $C_{21}H_{16}N_3SBr$:	Gefunden:
N	9,95	9,55 %
Br	18,96	19,48 „ .

Man darf in dem Körper ohne Zweifel ein bromiertes Endothiodiphenylbenzyldihydrotriazol erblicken:

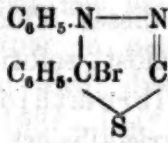


Über Brom- und Joddiphenylthiobiazolinthioäthan.

(Bearbeitet von **Albert Spitta.**)

Während Jodmethyl und — wie unten gezeigt wird — auch Jodäthyl sich mit Endothio-Thiobiazolinen sehr leicht unter Aufhebung der Schwefel-Brückenbindung vereinigen, geht die Reaktion mit Bromäthyl weit schwieriger von statten. Um das

Diphenylbromthiobiazolinthioäthan,



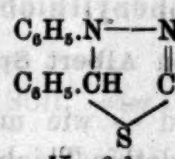
zu gewinnen, ist es erforderlich, das Endothiodiphenylthiobiazolin (3 g) in Alkohol 4—5 Stunden lang mit Bromäthyl (2 g) im Rohr bei Wasserbadtemperatur zu erhitzen. Die gelbe Reaktionsflüssigkeit liefert auf Zusatz von Äther ein Kristallpulver, das sich sehr leicht in Chlorform löst; wird diese Lösung bis zur beginnenden Trübung mit Äther versetzt, so beginnt bald die Abscheidung von farblosen Prismen, die bei 185°—187° unter Zersetzung zu einem roten Öl zusammenschmelzen. Das Brom läßt sich in dem Bromid leicht gegen Jod austauschen; zu dem Zweck fügt man zu einer Lösung des Bromids in Alkohol einige Tropfen einer konz. wäßrigen Jodkali-Lösung; die Flüssigkeit färbt sich dabei momentan intensiv gelb und bei hinlänglicher Konzentration kristallisiert das unten beschriebene Jodthiobiazolin aus.

0,1163 g Substanz gaben 7,9 ccm N bei 18° und 728 mm B.
0,163 g Substanz gaben 0,0777 g AgBr.

	Berechnet für $C_{16}H_{15}N_2S_2Br$:	Gefunden:
N	7,38	7,50 %
Br	21,10	20,28 „ .

Bei dem Versuch, das vorliegende Bromid aus dem entsprechenden Thiobiazolinthioäthan durch Einführung des Halogens darzustellen, machten wir dieselbe Erfahrung wie bei dem Thiomethyläther; es entsteht zunächst ein Perbromid, aus dem weiterhin ein in einem der beiden Benzolkerne bromiertes Bromid gewonnen werden konnte.

Das für diesen Versuch erforderliche Diphenylthiobiazolinthioäthan



wurde nach bekanntem Verfahren[1]) aus Phenyldithiokarbazinsäureäthylester und Benzaldehyd bereitet; es bildet gelbe Nadeln (aus Alkohol), die bei 70° schmelzen.

0,2638 g Substanz gaben 23,1 ccm N bei 20° und 736 mm B.

	Berechnet für $C_{16}H_{16}N_2S_2$:	Gefunden:
N	9,33	9,69 %.

Aus der Benzollösung dieses Thiobiazolins wird durch Brom, ebenfalls in Benzol gelöst, sofort das sehr schwer lösliche Perjodid des Diphenylbromthiobiazolinthioäthans gefällt; aus Chloroform umkristallisiert, stellt dasselbe gelbe, verfilzte Nadeln dar. Schmelzp. 174°.

Das Perbromid wandelt sich in siedendem Alkohol, von dem es allmählich ganz aufgenommen wird, in ein farbloses Produkt um, das sich analog dem oben beschriebenen bromierten Bromid des Methyläthers verhält; es kristallisiert aus Alkohol, in dem es ziemlich leicht löslich ist, in weißen, flachen Nadeln. Schmelzp. 184°. Mit Benzylamin vereinigt es sich unter Abgabe von Bromwasserstoff und Äthylmerkaptan zu dem gleichen Brom-Endothiodiphenylbenzyldihydrotriazol, das aus dem gebromten Diphenylbromthiobiazolinthiomethan (S. 238) mit Benzylamin entsteht.

Von verdünnter Natronlauge wird das Bromid in der Wärme gelöst, beim Ansäuern erhält man eine weiße, bromhaltige Fällung, deren Bromgehalt einem Brombenzoylphenyldithiokarbazinsäureäthylester entspricht. Der Ester stellt farblose, glänzende Nadeln (aus Alkohol) dar, die bei 117° schmelzen.

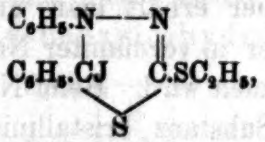
0,1557 g Substanz gaben 0,074 g AgBr.

	Berechnet für $C_{16}H_{15}ON_2S_2Br$:	Gefunden:
Br	20,25	20,22 %.

[1]) Ber. 28, 2647 (1895).

[2]) Für die Darstellung der Dithiokarbazinsäureester ist die Isolierung der Kaliumsalze nicht erforderlich, man erhält vielmehr eine weit bessere Ausbeute vom angewandten Hydrazin, wenn dieses mit den äquimolekularen Mengen CS_2 und KOH in Alkohol zusammengebracht und darauf das Halogenalkyl hinzugegeben wird. B.

Diphenyljodthiobiazolinthioäthan,



bildet sich aus Endothiodiphenylthiobiazolin und Jodäthyl ebenso leicht und glatt, wie der eingangs beschriebene Methyläther, und zwar führt man die Reaktion auch unter den früher angegebenen Bedingungen herbei. Aus der Reaktionsflüssigkeit wird durch Äther ein gelbes Kristallpulver gefällt, das sich in Chloroform sehr leicht mit gelbroter Farbe löst und daraus wiederum mittels Äther in glänzenden, gelben Prismen zur Abscheidung gebracht wird; dieselben erweichen gegen 188° und schmelzen bei 193°—194° unter Zersetzung zu einem roten Öl. Ziemlich leicht löslich in warmem Alkohol.

0,2999 g Substanz gaben 19 ccm N bei 17° und 738 mm B.
0,3009 g Substanz gaben 0,3303 g $BaSO_4$.
0,2168 g Substanz gaben 0,1198 g AgJ.

	Berechnet für $C_{16}H_{15}N_2S_2J$:	Gefunden:
N	6,57	7,13 %
S	15,02	15,05 „
J	29,81	29,82 „.

Fügt man zur alkoholischen Lösung des Jodids ätherische Jodlösung, so erfüllt sich die Flüssigkeit sofort mit feinen, glänzenden braunen Nädelchen, die das Perjodid des Jodthiobiazolins darstellen. Dasselbe kristallisiert aus Chloroform-Alkohol in prächtigen, großen, glasglänzenden, rotbraunen Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 141° liegt. Denselben Körper liefert auch das Diphenylthiobiazolinthioäthan (siehe S. 240) beim Behandeln mit Jod; es resultiert dabei gleich ein vollkommen reines Produkt, wenn man Thiobiazolin und Jod in ätherischer Lösung zusammenbringt, nach etwa einer halben Stunde von dem abgeschiedenen schwarzen Harz abgießt und nun $^1/_4$ des Volumens der Flüssigkeit an Alkohol hinzugibt. Das Perjodid kommt dann nach einiger Zeit in den schön ausgebildeten Nadeln vom Schmelzp. 141° zur Abscheidung.

Wird Diphenyljodthiobiazolinthioäthan längere Zeit in Alkohol gekocht, so tritt Entfärbung ein, und beim Erkalten

fallen weiße Blättchen oder Nadeln vom Schmelzp. 164°—165° aus; denselben Körper erhält man auch durch Kochen mit Wasser oder schneller in verdünnter Natronlauge, von der das Jodid bald aufgenommen wird. Beim Neutralisieren der Lauge wird die erwähnte Substanz kristallinisch gefällt; sie erwies sich als Benzoylphenyldithiokarbazinsäureäthylester[1]) $C_6H_5.N(COC_6H_5).NHCSSC_2H_5$. Ziemlich schwer löslich in Alkohol und Chloroform, nahezu unlöslich in Äther.

0,2137 g Substanz gaben 17,4 ccm N bei 19° und 741 mm B.

	Berechnet für $C_{16}H_{16}ON_2S_2$:	Gefunden:
N	8,86	9,11 %.

Mit Ammoniak reagiert das Jodthiobiazolinthioäthan unter Bildung von

1,5-Diphenyltriazol-3-thioäthan,

5 g Jodid wurden mit ca. 50 ccm alkoholischem Ammoniak kurze Zeit im Rohr auf 100° erhitzt. Aus dem gelben Rohrinhalt fällte Wasser eine gelbliche, flockige Masse, die sich an der Luft rötlich färbte. Durch Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol resultieren hübsche, durchsichtige Prismen oder meist lange, flache Nadeln, die bei 97° erweichen und bei 99°—100° schmelzen. Leicht löslich in Alkohol und Äther. — Die Verbindung ist mittlerweile auch durch eine Untersuchung von Wheeler und Beardsley[2]) bekannt geworden.

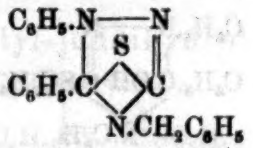
0,1486 g Substanz gaben 0,374 g CO_2 und 0,0764 g H_2O.
0,2247 g Substanz gaben 30,3 ccm N bei 21° und 737 mm B.
0,242 g Substanz gaben 0,2066 g $BaSO_4$.

	Berechnet für $C_{16}H_{14}N_2S$:	Gefunden:
C	68,32	68,64 %
H	5,33	5,77 „
N	14,94	14,87 „
S	11,38	11,69 „.

Jodthiobiazolinthioäthan und Benzylamin wirken bereits in der Kälte lebhaft aufeinander ein unter Abspaltung

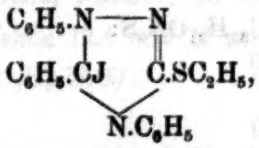
[1]) Dies. Journ. [2] 61, 343.
[2]) Vgl. Chem. Centralbl. 1902, I, S. 1299.

von Äthylmerkaptan; wie nach den früheren Erörterungen zu erwarten stand, geht aus dieser Reaktion wieder das Endothio-1,5-diphenyl-4-benzyldihydrotriazol



hervor, das unschwer in den charakteristischen, lebhaft glänzenden Kristallen isoliert werden konnten. —

Triphenyljoddihydrotriazolthioäthan,



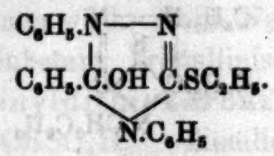
aus Diphenyljodthiobiazolinthioäthan und Anilin. Man vereinigt die Komponenten zu gleichen Gewichtsteilen und unterstützt die bei gewöhlicher Temperatur schon einsetzende Reaktion durch kurzes Erwärmen auf dem Wasserbade, wobei die gelbrote Flüssigkeit hellgelb wird. Nachdem die Schwefelwasserstoffentwicklung aufgehört, entfernt man das überschüssige Anilin durch Digerieren mit Essigsäure und kristallisiert den Rückstand aus Chloroform-Alkohol um. Das Triazoljodid wird auf diese Weise in schwach gelblichen Prismen gewonnen, die über 295° zu erweichen beginnen und bei 304° unter Zersetzung schmelzen. Unlöslich in Äther und Benzol, schwer löslich in Alkohol, erheblich leichter in Chloroform.

0,2049 g Substanz gaben 16 ccm N bei 17° und 740 mm B.
0,2079 g Substanz gaben 0,1015 g AgJ.

	Berechnet für $C_{22}H_{20}N_3SJ$:	Gefunden:
J	26,18	26,35 %
N	8,65	8,85 „ .

Der dem Jodid entsprechende Alkohol bildet sich aus ersterem ohne Schwierigkeit beim Behandeln mit kaltem, verdünntem, alkoholischem Kali; aus der rötlichbraunen Lösung scheiden bald reichliche Mengen Jodkalium aus. Man fällt alsdann die Oxyverbindung mittels Wasser und reinigt sie nach dem Trocknen durch Umkristallisieren aus Benzol-Gasolin. Farblose, vierseitige Blättchen. Schmelzp. 153°. Leicht lös-

lich in Alkohol, Benzol und Chloroform, wenig in Äther. Die Zahlen der Analyse stimmen auf das erwartete Triphenyloxydihydrotriazolthioäthan,



Erwähnt sei noch, daß bei Gegenwart von Jodwasserstoff sofort das ursprüngliche Jodid regeneriert wird.

0,2003 g Substanz gaben 0,5162 g CO_2 und 0,1149 g H_2O.
0,1287 g Substanz gaben 13,3 ccm N bei 21° und 739 mm B.

	Berechnet für $C_{22}H_{21}ON_3S$:	Gefunden:
C	70,40	70,28 %
H	5,6	6,37 „
N	11,20	11,50 „.

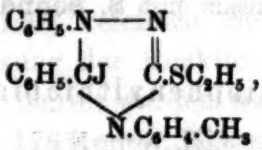
Auch bei Anwendung von Natriumäthylat liefert das Triazoljodid keine Äthoxyverbindung, sondern wieder den Alkohol selbst.

Schließlich haben wir noch einige weitere primäre Amine der aromatischen Reihe zur Einwirkung auf Diphenyljodthiobiazolinthioäthan gebracht, um zu prüfen, ob diese ebenfalls gleich dem Anilin als Ersatz des Schwefels in das Ringmolekül einzutreten vermögen. Während o- und p-Toluidin sich ganz wie Anilin verhalten, konnten wir beim v-m-Xylidin eine Triazolbildung nicht beobachten. Zwar war bei längerem Erhitzen des Jodids mit der Base eine geringe Schwefelwasserstoff-Entwicklung nachzuweisen, jedoch fanden wir selbst nach 6 Stunden das Jodid fast seiner ganzen Menge nach unverändert wieder vor. Beim Aufnehmen der Reaktionsmasse mit Alkohol fiel zunächst das Jodid aus, die mit wenig Essigsäure angesäuerte Mutterlauge lieferte dann noch in sehr geringer Quantität einen jodfreien Körper, der den Schmelzp. 165° besaß, sich in Alkali löste und demnach höchst wahrscheinlich Benzoylphenyldithiokarbazinsäureäthylester, das Spaltungsprodukt des Thiobiazolinjodids (vergl. S. 242), darstellte.

Die beiden Naphtylamine treten erheblich schwerer als die Aniline in Reaktion, hier war zur Vollendung des Prozesses mehrstündiges Erhitzen auf dem Wasserbad erforderlich. Da die Isolierung der neuen Triazoljodide ebensowenig wie

beim Triphenyljodtriazol Schwierigkeiten macht, so beschränken wir uns im folgenden auf die Notierung der Eigenschaften dieser Verbindungen.

Diphenyl-orthotolyl-joddihydrotriazol-thioäthan,



aus dem Thiobiazolinjodid und Orthotoluidin. Farblose Blättchen. Schmelzp. 245°. Unlöslich in Äther und Benzol, sehr schwer löslich in Alkohol, leichter in Chloroform.

0,1581 g Substanz gaben 12,5 ccm N bei 17° und 736 mm B.

	Berechnet für $C_{23}H_{22}N_3SJ$:	Gefunden:
N	8,41	8,87 %.

1,5-Diphenyl-4-paratolyljoddihydrotriazolthioäthan aus Thiobiazolinjodid und Paratoluidin. Farblose Prismen, die gegen 250° erweichen und bei 256° unter Blasenwerfen zu rotem Öl schmelzen. Löslich wie die Orthotolylverbindung.

0,1539 g Substanz gaben 11,9 ccm N bei 19° und 744 mm B.

	Berechnet für $C_{23}H_{22}N_3SJ$:	Gefunden:
N	8,41	8,69 %.

1,5-Diphenyl-4-α-naphtyljoddihydrotriazolthioäthan aus Jodthiobiazolin und α-Naphtylamin. Zur Vollendung der Reaktion ist ebenso wie bei der β-Verbindung dreistündiges Erwärmen auf dem Wasserbad erforderlich. Gelbliche, vierseitige Blättchen. Schmelzp. 278°. Unlöslich in Äther, relativ leicht löslich in siedendem Alkohol.

0,1347 g Substanz gaben 0,0583 g AgJ.

	Berechnet für $C_{26}H_{22}N_3SJ$:	Gefunden:
J	23,73	23,38 %.

1,5-Diphenyl-4-β-naphtyljoddihydrotriazolthioäthan aus Jodthiobiazolin und β-Naphtylamin. Gelbliche Nadeln, die bei 208° schmelzen und sich in Alkohol etwas schwerer lösen wie die α-Verbindung.

0,1576 g Substanz gaben 11,3 ccm N bei 15° und 744 mm B.

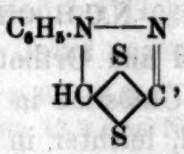
	Berechnet für $C_{26}H_{22}N_3SJ$:	Gefunden:
N	7,85	8,17 %.

Über Endothiophenylthiobiazolin und Endothiomethylphenylthiobiazolin.

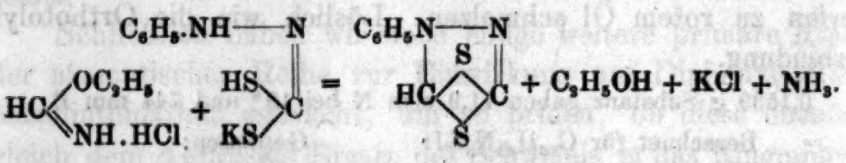
(Gemeinsam mit **S. Schneider.**)

Das

Endothiophenylthiobiazolin,



ist bereits von der Spaltung des Phenylthiobiazolindisulfids[1]) her bekannt. Nachdem unsere Bemühungen, dasselbe direkt aus der Phenyldithiokarbazinsäure und Ameisensäure aufzubauen, fehlgeschlagen, fanden wir schließlich im Formimidoäther ein Derivat, das uns zu dem gewünschten Ziele führte. Die Kondensation vollzieht sich im Sinne der Gleichung:



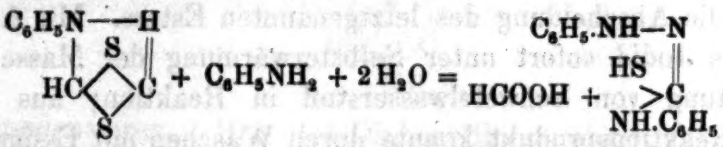
10 g phenyldithiokarbazinsaures Kalium werden mit absolutem Alkohol in einer Schale innig verrieben, sodaß ein dünner Brei entsteht, und dann 5 g Formimidoätherchlorhydrat in kleinen Portionen eingerührt; die Gelbfärbung der Masse deutet schon den Eintritt der Reaktion an. Nachdem das Chlorhydrat eingetragen, behandelt man den Brei mit reichlich Wasser und kristallisiert den Rückstand aus Chloroform-Alkohol um; es resultieren dabei gelblich grüne Blättchen, die alle Eigenschaften des a. a. O. als „Phenylisodithiobiazolon" beschriebenen Körpers zeigen. Die Ausbeute beträgt 80% der theoretisch berechneten. Eine zur Kontrolle ausgeführte Stickstoffbestimmung lieferte die erwarteten Zahlen.

0,1183 g Substanz gaben 15,4 ccm N bei 18° und 732 mm B.

	Berechnet für $C_8H_6N_2S_2$:	Gefunden:
N	14,43	14,48 %.

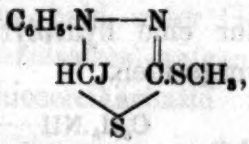
[1]) Ber. 28, 2640 (1895).

In dem Endothiophenylthiobiazolin zeigt die heterocyklische Molekel entschieden ein loseres Gefüge wie bei dem entsprechenden Diphenylderivat. Diese geringere Beständigkeit kommt zunächst im Verhalten gegen Anilin deutlich zum Ausdruck. Erhitzt man das Thiobiazolin mit Anilin im Ölbad, so entweicht gegen 140° reichlich Schwefelwasserstoff. Aus der alkoholischen Lösung der Reaktionsmasse, die zuvor vom überschüssigen Anilin befreit worden war, fielen beim Erkalten Nadeln aus, die bei 176° unter Blasenwerfen schmolzen und sich als *β*-Diphenylthiosemikarbazid erwiesen. Es ist demnach eine Aufspaltung des Ringkomplexes erfolgt, die folgendermaßen gedacht werden muß:



Infolgedessen wurde ein weiterer Versuch unter möglichstem Ausschluß von Feuchtigkeit angestellt, jedoch konnten wir auch in diesem Falle Endothiodiphenyltriazol (siehe unten), das nach den Erfahrungen beim Endothiodiphenylthiobiazolin zu erwarten stand, nicht fassen, jedenfalls war dasselbe nicht in irgend erheblicher Menge entstanden, da es sich vermöge seiner Schwerlöslichkeit und seines guten Kristallisationsvermögens leicht hätte isolieren lassen müssen.

Phenyljodthiobiazolinthiomethan,



3 g Endothiophenylthiobiazolin werden in wenig Methylalkohol suspendiert und mit 2 g Jodmethyl bis zur Lösung auf dem Wasserbad erwärmt, wozu nur wenige Minuten erforderlich sind. Beim Erkalten, schneller auf Zusatz von etwas Äther, erfüllt sich die Flüssigkeit mit den glänzenden, derben Blättern des Jodids. Ziemlich schwer löslich in absolutem Alkohol, leichter in verdünntem. Die Substanz schmilzt bei 151°, nachdem schon über 143° eine Veränderung unter Dunklerwerden wahrzunehmen ist.

0,2043 g Substanz gaben 15,7 ccm N bei 20° und 746 mm B.
0,1804 g Substanz gaben 0,1267 g AgJ.

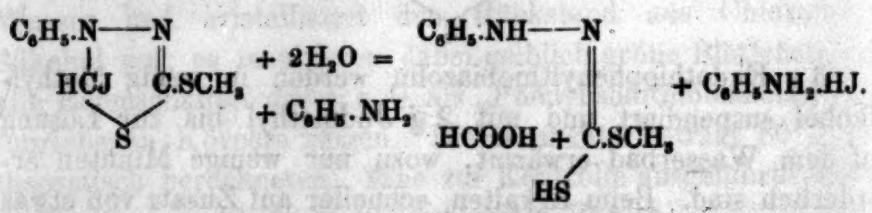
	Berechnet für $C_9H_9N_2S_2J$:	Gefunden:
N	8,33	8,63 %
J	37,79	37,95 „.

Auch das vorliegende Jodid ist in seinem Verhalten durch große Unbeständigkeit des Ringkomplexes gekennzeichnet, der nicht nur durch Ätzalkali, sondern auch unter der Einwirkung von Aminbasen geöffnet wird. Schon in Wasser erfolgt ein Zerfall in Jodwasserstoff, Ameisensäure und Phenyldithiokarbazinsäuremethylester; bei schwachem Erwärmen wird das Jodid vorübergehend von Wasser gelöst, kurz darauf erfolgt jedoch die Abscheidung des letztgenannten Esters. Mit Anilin tritt das Jodid sofort unter Selbsterwärmung der Masse und Abspaltung von Schwefelwasserstoff in Reaktion; aus dem öligen Reaktionsprodukt konnte durch Waschen mit Essigsäure und Lösen in Alkohol eine größere Menge nadelförmiger Kristalle isoliert werden, deren Schmelzpunkt bei 136° lag und die identisch befunden wurden mit Phenyldithiokarbazinsäuremethylester. Auch wurde die Substanz der Sicherheit halber analysiert.

0,1533 g Substanz gaben 20 ccm N bei 24° und 735 mm B.
0,1414 g Substanz gaben 0,3272 g $BaSO_4$.

	Berechnet für $C_8H_{10}N_2S_2$:	Gefunden:
N	14,14	14,13 %
S	32,32	31,77 „.

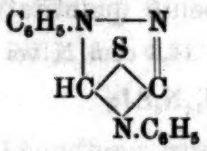
Anilin hat also nur eine hydrolytische Aufspaltung des Thiobiazolinringes hervorgerufen.



Den gleichen Effekt erzielt man bei Anwendung von Benzylamin, das sehr heftig auf Jodid einwirkt, wobei Schwefelwasserstoff und Merkaptan entweichen, jedoch ließ sich in kristallisierter Form kein anderes Reaktionsprodukt fassen, als wiederum der Methylester der Phenyldithiokarbazinsäure. —

Die Existenz der Triazolderivate, die wir bei der Einwirkung von Anilin auf Endothiophenylthiobiazolin und Phenyljodthiobiazolinthiomethan vergeblich zu bekommen hofften, haben wir auf anderem Wege durch Synthese aus β-Diphenylthiosemikarbazid und Ameisensäure sicher gestellt. Die letztgenannten Agentien vermögen sich — vermutlich unter intermediärer Bildung eines Formyldiphenylthiosemikarbazids — unter Austritt von 2 Mol. Wasser zum

Endothiodiphenyldihydrotriazol,

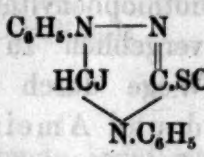


zu kondensieren. 10 g 1,4-Diphenylthiosemikarbazid werden mit 25 ccm konz. Ameisensäure 3 Stunden lang im Rohr auf 130° erhitzt. Der Rohrinhalt trübt sich auf Zusatz von Wasser, wobei das Triazol zur Abscheidung kommt. Es ist ziemlich schwer löslich in Alkohol, leicht in Chloroform und kristallisiert aus letzterem auf Zugabe von Alkohol in kleinen, farblosen Nadeln, die bei 214°—215° schmelzen. Die Ausbeute ist eine befriedigende. — Die Verbindung ist indifferent gegen Säure, während durch Alkali ziemlich leicht eine Zerlegung in die Komponenten erfolgt. Erwärmt man nämlich die Substanz in Alkohol unter Zusatz von etwas Natronlauge, so wird sie bei Siedetemperatur bald unter Gelbfärbung der Lösung (Bildung des Semikarbazidsalzes) aufgenommen, durch Wasser wird dann Diphenylthiosemikarbazid zur Abscheidung gebracht.

0,1597 g Substanz gaben 0,0701 g H_2O und 0,3872 g CO_2.
0,1718 g Substanz gaben 26 ccm N bei 18° und 743 mm B.
0,1474 g Substanz gaben 0,1347 g $BaSO_4$.

	Berechnet für $C_{14}H_{11}N_3S$:	Gefunden:
C	66,42	66,12 %
H	4,34	4,88 „
N	16,60	16,93 „
S	12,65	12,55 „.

Diphenyljoddihydrotriazolthiomethan,

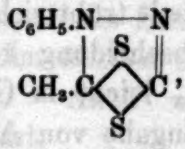


Endothiodiphenyltriazol erwärmt man in Methylalkohol mit der äquimolekularen Menge Jodmethyl unter Druck auf dem Wasserbad, bis Lösung eingetreten. Das in Alkohol leicht lösliche Jodid wird durch Äther in farblosen, verfilzten Nädelchen gefällt; es beginnt über 236° zu erweichen und schmilzt bei 243°. Ausbeute quantitativ. —

0,147 g Substanz gaben 14,3 ccm N bei 18° und 735 mm B.

	Berechnet für $C_{15}H_{14}N_3SJ$:	Gefunden:
N	10,63	10,86 %.

Endothiomethylphenylthiobiazolin,



aus phenyldithiokarbazinsaurem Kali und Acetylchlorid. 10 g Kaliumsalz werden, möglichst fein zerrieben, in einem geräumigen Kolben in Äther suspendiert und 5 g Acetylchlorid zugegeben; durch gelindes Anwärmen auf dem Wasserbad leitet man die Reaktion ein, die dann unter lebhaftem Sieden des Äthers von selbst voranschreitet. Nach vorübergehender Grünfärbung wird die Masse schließlich gelb. Sobald die Reaktion beendet, saugt man den Äther ab, digeriert die Masse mit Wasser und kristallisiert den Rückstand aus Chloroform-Alkohol um. Man erhält dabei gelbe Blättchen, die ganz das Verhalten des früher[1]) als „Methylphenylisodithiobiazolon" beschriebenen Körpers zeigen, auch lieferte die Stickstoffbestimmung die geforderten Zahlen. Ausbeute 6 g.

0,1908 g Substanz gaben 22,9 ccm N bei 19° und 740 mm B.

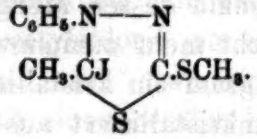
	Berechnet für $C_9H_8N_2S_2$:	Gefunden:
N	13,46	13,47 %.

[1]) Ber. 28, 2642 (1895).

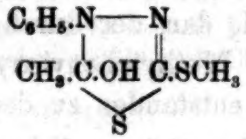
Das vorliegende Thiobiazolin[1]) zeigt sich in Bezug auf die Erhaltung der Ringkonfiguration weniger empfindlich gegen chemische Eingriffe, als das Endothiophenylthiobiazolin; auch hinsichtlich seines Verhaltens gegenüber Aminbasen ist es ganz dem Diphenylderivate an die Seite zu stellen.

Das Jodmethyl-Additionsprodukt wurde schon bei der ersten Auffindung der Endothio-Thiobiazoline dargestellt[2]), es ist nach der jetzigen Auffassung

5-Methyl-1-phenyl-5-jodthiobiazolin-3-thiomethan,



In der früheren Abhandlung wurde auch bereits das Verhalten des Jodids gegen Alkali kurz gestreift. Obwohl die damals als Öl erhaltene Base sich auch neuerdings nicht in kristallisierter Form gewinnen ließ, so haben wir doch mit einiger Wahrscheinlichkeit feststellen können, daß in ihr das Karbinol



vorliegt.

Übergießt man das Jodid mit Natriumbikarbonat-Lösung, so resultiert ein orangefarbiges, amorphes, mehliges Produkt, das leicht von Alkohol aufgenommen wird; bei hinlänglicher Konzentration fällt aus dieser Lösung auf Zusatz von konz. Jodwasserstoffsäure und etwas Äther wieder das ursprüngliche Jodthiobiazolin in gelblichen Blättchen oder Nädelchen aus, die gegen 175° zu erweichen beginnen und bei 182° schmelzen. Wie bemerkt, gelang es trotz mannigfacher Versuche leider nicht, die Karbinolbase in reiner Form darzustellen; aus ihren Lösungen setzte sie sich stets als orangerotes, zähes Harz ab neben geringen Mengen eines farblosen, kristallinischen Körpers,

---

[1]) Von den bisher bekannten Endothio-Thiobiazolinen am besten in größerer Menge zugänglich.

[2]) Ber. 28, 2642.

der jedenfalls mit dem unten erwähnten Acetylphenyldithiokarbazinsäureester identisch ist. Die Analyse des amorphen Rohproduktes gab so schwankende Resultate, daß dieselben nicht zu verwerten waren. Es ist übrigens nicht ausgeschlossen, daß in der fraglichen Substanz anstatt des Oxyderivats $C_{10}H_{11}N_2S_2.OH$ dessen Anhydrid $(C_{10}H_{11}N_2S_2)_2O$ vorliegt.

Läßt man die alkoholische Lösung des Jodids nach Zusatz von Natronlauge längere Zeit stehen, so entfärbt sich die anfangs dunkel rotgelbe Flüssigkeit mehr und mehr und erscheint schließlich hellgelb; jetzt wird durch Wasser ein bräunliches Harz gefällt; sobald dessen Menge beim weiteren Verdünnen mit Wasser nicht mehr zunimmt, neutralisiert man mit Essigsäure, worauf langsam ein kristallinischer Körper zur Abscheidung kommt. Umkristallisiert aus Alkohol-Äther, stellt die Verbindung wasserhelle, glänzende Nadeln dar, deren Schmelzpunkt bei 126° gefunden wurde. Leicht löslich in Alkohol und Benzol, etwas weniger in Äther. Die Substanz besitzt saure Natur, sie wird von verdünnter Natronlauge aufgenommen und stellt einer Stickstoffbestimmung zufolge den Acetylphenyldithiokarbazinsäuremethylester $C_6H_5.N(COCH_3).NH.CSSCH_3$ dar, der durch Umlagerung aus dem intermediär gebildeten Methylphenyloxythiobiazolinthiomethan oder dessen Anhydrid entstanden zu denken ist.

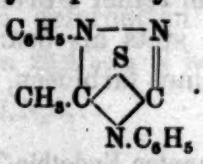
0,1115 g Substanz gaben 11,6 ccm N bei 18° und 745 mm B.

	Berechnet für $C_{10}H_{12}ON_2S_2$:	Gefunden:
N	11,67	11,77 %.

Die Acetylverbindung erhält man auch und zwar in etwas besserer Ausbeute, wenn man die Umsetzung des Jodids mit Pyridin bewerkstelligt.

Endothiomethylphenylthiobiazolin und Anilin vereinigen sich in normaler Weise zum

Endothiomethyldiphenyldihydrotriazol,



Man erhitzt die Komponenten zu gleichen Gewichtsteilen im Ölbad auf 140°—150°, bis kein Schwefelwasserstoff mehr

entweicht, löst die dunkle Schmelze in Alkohol und kocht mit etwas Tierkohle auf; aus dem Filtrat fallen dann stumpfe, weiße Nadeln aus, die in reinem Zustand bei 253° schmelzen. Ziemlich schwer löslich in Alkohol, leicht in Chloroform, unlöslich in Äther. Zum Umkristallisieren eignet sich Chloroform-Alkohol.

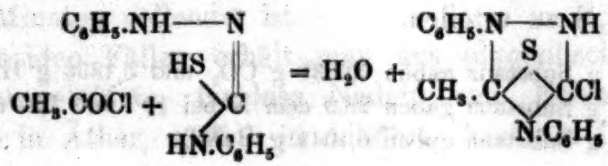
Endothiomethyldiphenyldihydrotriazol läßt sich andrerseits aus β-Diphenylthiosemikarbazid und Acetylchlorid aufbauen. Kocht man fein pulverisiertes Semikarbazid in Benzol (mit Na getrocknet) mit etwas mehr als der äquimolekularen Menge Acetylchlorid, so wird das Karbazid langsam umgewandelt, und nach etwa einer halben Stunde hat sich die Flüssigkeit mit einem weißen Produkt erfüllt, das aus Alkohol auf Zusatz von etwas Äther in glänzenden Blättchen kristallisiert. Schmelzp. 218°. Der Körper enthält Chlor und ist der Analyse zufolge entstanden durch Vereinigung gleicher Moleküle Acetylchlorid und Thiosemikarbazid unter Austritt der Elemente des Wassers.

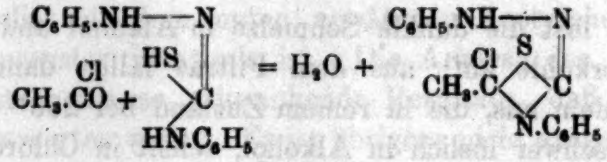
0,2009 g Substanz gaben 0,440 g CO_2 und 0,0913 g H_2O.
0,1125 g Substanz gaben 14,7 ccm N bei 24° und 738 mm B.
0,2025 g Substanz gaben 0,0929 g AgCl.

	Berechnet für $C_{15}H_{14}N_3SCl$:	Gefunden:
C	59,33	59,73 %
H	4,67	5,05 „
N	13,84	14,22 „
Cl	11,69	11,34 „.

Berücksichtigt man, daß die in Frage stehende Verbindung durch Entziehung von Chlorwasserstoff in das vorhin erwähnte Endothiotriazol übergeführt werden, ein normales Chlorhydrat aber nicht vorliegen kann, da den Endothiotriazolen basische Eigenschaften fehlen, so sind für den Verlauf der Kondensation zwischen Acetylchlorid und Diphenylthiosemikarbazid die folgenden beiden Möglichkeiten in Betracht zu ziehen:

I.



II. 

Ein Verlauf des Prozesses nach der zweiten Gleichung dünkt uns der wahrscheinlichere. Nach I müßte bereits ein fertig gebildetes Endothiotriazol vorliegen; gegen eine derartige Annahme läßt sich aber anführen, 1. daß es bei den Endothiotriazolen nicht möglich ist, umgekehrt Chlorwasserstoff an die Doppelbindung zwischen Stickstoff und Kohlenwasserstoff anzulagern und 2. daß das fragliche Molekül durch wäßriges Alkali bereits in der Kälte einen tieferen Zerfall erleidet, während die Endothiotriazole gerade durch ziemlich große Widerstandsfähigkeit gegen Alkali wie gegen Säuren ausgezeichnet sind. — Die Umwandlung des Chlorids in Endothiomethyldiphenyltriazol bedarf auch bei Annahme der Formel II keiner weiteren Erläuterung; sie muß praktisch unter Anwendung von alkoholischem Ammoniak eingeleitet werden und verläuft dann ziemlich glatt. Man übergießt das Chlorid mit dem gen. Reagenz, wobei Substanz und Flüssigkeit sich gelb färben, nach kurzer Zeit wird die Lösung farblos, gleichzeitig beginnt die Abscheidung des Triazols in kleinen weißen Nadeln.

0,1754 g Substanz gaben 25,3 ccm N bei 25° und 740 mm B.

	Berechnet für $C_{15}H_{13}N_3S$:	Gefunden:
N	15,73	15,65 %.

Behandelt man das Chlorid mit wäßrigem Ammoniak, Alkalilauge oder auch mit Wasser allein, so deutet schon der hierbei auftretende Geruch nach Phenylsenföl auf eine Spaltung des Moleküls hin; aus dem gelben Reaktionsprodukt ließ sich durch wiederholtes Umkristallisieren aus Alkohol eine Base in nahezu farblosen, derben Kristallen isolieren. Schmelzpunkt 152°.

Der Analyse zufolge ist der Verbindung die Formel $C_{23}H_{23}ON_5S$ zu erteilen.

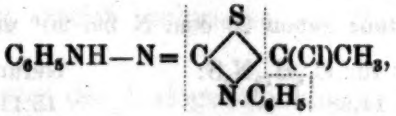
0,2474 g Substanz gaben 0,6038 g CO_2 und 0,1336 g H_2O.
0,1914 g Substanz gaben 28,9 ccm N bei 19° und 736 mm B.
0,1783 g Substanz gaben 0,1041 g $BaSO_4$.

	Berechnet:	Gefunden:
C	66,18	66,56 %
H	5,52	5,99 „
N	16,78	16,75 „
S	7,67	8,01 „.

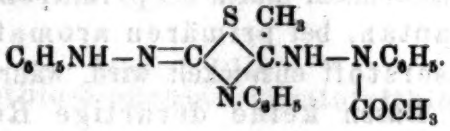
Molekulargewichtsbestimmung nach Landsberger in Aceton:

Berechnet:	Gefunden:
$M = 417$	417.

Bezüglich der Struktur möchte ich eine bestimmte Ansicht nicht äußern, da hierzu eine eingehendere Untersuchung erforderlich sein würde; jedoch halte ich die Bildung der Base auf folgendem Wege für möglich: Unter dem Einfluß des Alkalis erleidet das Chlorid teilweise eine Spaltung:

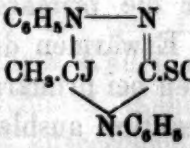


wobei neben Phenylsenföl α- oder β-Acetylphenylhydrazin entsteht, welch letzteres sich dann weiter mit noch unverändertem Chlorid unter Abspaltung von Salzsäure zu folgendem Komplex vereinigen könnte:



Das

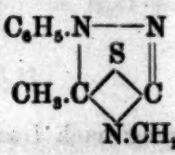
Methyldiphenyljoddihydrotriazolthiomethan,



entsteht 1. aus dem Endothiomethyldiphenyltriazol durch Anlagerung von Jodmethyl; diese vollzieht sich ohne Schwierigkeit in warmem Methylalkohol; 2. bei der Einwirkung von Anilin auf Methylphenyljodthiobiazolinthiomethan, die beim Erwärmen des Gemisches auf dem Wasserbad unter lebhaftem Aufschäumen und Austritt von Schwefelwasserstoff innerhalb weniger Minuten vollendet ist.

In beiden Fällen erhält man aus alkoholischer Lösung hübsch ausgebildete, farblose Nadeln vom Schmelzp. 250°. Unlöslich in Äther, löslich in Alkohol, leicht in Chloroform.

Endothio-Methylphenylbenzyldihydrotriazol,



Übergießt man Methylphenyljodthiobiazolinthiomethan mit Benzylamin, so entweichen unter stürmischer Reaktion Ströme von Merkaptan. Aus der alkoholischen Lösung der öligen Masse setzen sich seidenglänzende Nädelchen ab, die bei 205° schmelzen. Leicht löslich in Chloroform, weniger leicht in Alkohol. Aus der Chloroformlösung kristallisiert die Verbindung in Blättchen.

0,1482 g Substanz gaben 20 ccm N bei 20° und 744 mm B.

	Berechnet für $C_{16}H_{15}N_3S$:	Gefunden:
N	14,98	15,11 %.

Das Verhalten der Jodthiobiazolinthioäther gegen die verschiedenen Amine ist so charakteristisch, daß der Gedanke nahe lag, sie geradezu als Reagenz zur Erkennung dieser Basen anzuwenden, indem bei primären aliphatischen Aminen Merkaptan, bei primären aromatischen dagegen Schwefelwasserstoff entwickelt wird, während sekundäre und tertiäre Basen keine derartige Reaktion zeigen. Unsere diesbezüglichen Versuche, zu denen das leicht zugängliche Methylphenyljodthiobiazolinthiomethan verwandt wurde, lehrten jedoch, daß zwar die primären Amine der Fettreihe direkt oder bei gelindem Erwärmen die Abspaltung von Merkaptan hervorrufen, dagegen bei primären aromatischen Aminen die Schwefelwasserstoff-Reaktion ausbleibt, sobald gewisse Substituenten sich in Ortho- oder Para-Stellung zur Aminogruppe befinden.

Die Versuche wurden in der Weise ausgeführt, daß geringe Mengen Jodid und Amin im Wasserbad erwärmt wurden, wobei die Schwefelwasserstoff-Reaktion sich gegebenen Falles innerhalb weniger Augenblicke bemerkbar macht.

Kam das Reaktionsgemisch bei Wasserbadtemperatur nicht in Fluß, so wurde mit wenig Alkohol aufgekocht. Eine Schwärzung des in das Reagenzglas angehängten Bleipapieres trat ein:

bei Anilin, den drei Toluidinen, o- und p-Anisidin, o-, m- und p-Chloranilin, p-Bromanilin, m-Nitranilin, m-Aminobenzoesäure, α- und β-Naphtylamin;

die Reaktion blieb aus bei: o- und p-Nitranilin, o- und p-Aminobenzoesäure, 2,6-Dibromanilin.

Obwohl sekundäre und tertiäre Amine als solche nicht in das Thiobiazolinmolekül eintreten, so können sie doch, wie eingangs bereits bemerkt, eine Umwandlung gleich Ätzalkali oder Alkalikarbonat hervorrufen und dann in sekundärer Reaktion zur Abspaltung von Schwefelwasserstoff (aus dem Dithiokarbazinsäureester) Veranlassung geben; deshalb bemerkt man auch bei diesen Basen bei längerem Erwärmen zuweilen eine — allerdings meist schwache — Schwefelwasserstoff-Reaktion.

Eine Verwertung der Halogenthiobiazolinthioäther zu dem gedachten Zweck ist angesichts dieser Tatsachen natürlich ausgeschlossen.

Über Endothio-5-phenyl-1-paratolylthiobiazolin.

(Bearbeitet von **E. Blume.**)

Zur Bereitung des oben bezeichneten Thiobiazolins verfährt man lediglich wie bei der Diphenylverbindung. 25 g paratolyldithiokarbazinsaures Kali[1]) werden in Wasser gelöst und mit 20 g Benzoylchlorid längere Zeit kräftig durchgeschüttelt. Die zunächst ausgeschiedene, gelbliche, zähflüssige Masse ballt sich späterhin zu einem rotgelben, festen Klumpen zusammen, worauf die Flüssigkeit abgegossen wird. Das Reaktionsprodukt ist nicht einheitlicher Natur; durch Behandeln mit warmem Alkohol wird ihm ein farbloser Körper (nach der in der Phenylreihe gemachten Erfahrung jedenfalls Dibenzoyltolylhydrazin) entzogen, während ein orangefarbener Teil zurückbleibt, der von Chloroform ziemlich leicht aufgenommen und daraus durch Alkohol je nach der Konzen-

[1]) Dies. Journ. [2] **60**, 219.

tration der Lösung in glänzenden, orangefarbenen Blättchen oder derben Kriställchen zur Abscheidung gebracht wird. Die Substanz schmilzt bei 205°—206° unter Blasenwerfen zu einem roten Öl. Fast unlöslich in Äther, schwer löslich in heißem Alkohol und Benzol, unlöslich in Ligroin. Die Ausbeute beträgt 40—45 % vom angewandten Kaliumsalz, bleibt also infolge des partiellen Zerfalls der Dithiokarbazinsäure wesentlich hinter der berechneten zurück.

0,251 g Substanz gaben 0,5815 g CO_2 und 0,0955 g H_2O.
0,120 g Substanz gaben 10,9 ccm N bei 18° und 744 mm B.
0,233 g Substanz gaben 0,386 g $BaSO_4$.

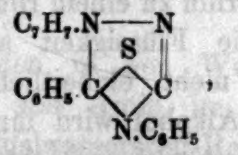
	Berechnet für $C_{15}H_{12}N_2S_2$:	Gefunden:
C	63,37	63,15 %
H	4,22	4,23 „
N	9,85	10,26 „
S	22,53	22,7 „.

Das Thiobiazolin reagiert mit Benzylamin bei Wasserbadtemperatur unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff; dabei resultiert 1-Tolyl-4-benzylthiosemikarbazid, $C_7H_7NH.NH.CS.NH.CH_2.C_6H_5$ [1]), das aus der rotbraunen Reaktionsmasse durch Lösen in siedendem Alkohol isoliert werden kann. Beim Erkalten fallen feine, glänzende Nädelchen aus, die bei 156° schmelzen. Leicht löslich in Alkohol und Benzol in der Wärme, schwer in Äther.

0,2145 g Substanz gaben 30,2 ccm N bei 17° und 733 mm B.
0,171 g Substanz gaben 0,143 g $BaSO_4$.

	Berechnet für $C_{15}H_{17}N_3S$:	Gefunden:
N	15,60	15,74 %
S	11,79	11,49 „.

Endothiodiphenyltolyldihydrotriazol,



aus Endothiophenyltolylthiobiazolin und Anilin durch Erhitzen im Ölbad auf 150°—160°. Die Schwefelwasserstoff-Entwick-

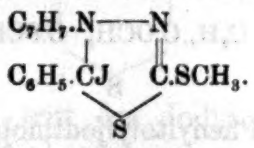
[1]) Das von A. E. Dixon (Ber. 26, Ref. 613) beschriebene Tolylbenzylthiosemikarbazid vom Schmelzp. 120°—121° stellt jedenfalls die α-Verbindung dar.

lung hörte erst nach 10 Stunden auf; der ölige Rückstand verwandelte sich beim Behandeln mit Essigsäure in eine schmutziggelbe, körnige Masse, die aus Chloroform-Alkohol in gelben Nädelchen ausfiel. Schmelzp. 340°. Schwer löslich in heißem Alkohol, auch schwer in Chloroform, unlöslich in Äther und Benzol.

0,140 g Substanz gaben 15,4 ccm N bei 19° und 734 mm B.

	Berechnet für $C_{21}H_{17}N_3S$:	Gefunden:
N	12,24	12,25 %.

Phenyltolyljodthiobiazolinthiomethan,



3 g Endothiophenyltolylthiobiazolin werden mit 20 ccm Alkohol und 2 g Jodmethyl unter Druck erwärmt, bis Lösung eingetreten; beim Erkalten füllt sich die Flüssigkeit mit den goldgelben, glänzenden Blättchen des Jodids. Leicht löslich in Chloroform, auch leicht in warmem Alkohol, unlöslich in Äther. Schmelzp. 188°. Ausbeute sehr gut.

0,2096 g Substanz gaben 12,5 ccm N bei 20° und 725 mm B.
0,147 g Substanz gaben 0,0815 g AgJ.

	Berechnet für $C_{16}H_{15}N_2S_2J$:	Gefunden:
N	6,57	6,5 %
J	29,81	29,93 „.

Gegen Alkali zeigt das Jodid ganz dasselbe Verhalten, wie die entsprechende Diphenylverbindung: Erhitzen mit Ätzalkali oder Alkalikarbonat in wäßriger Lösung führt zur Aufspaltung des Thiobiazolinringes, in Methyl- oder Äthylalkohol in der Kälte bilden sich vorzugsweise die Äther des Oxythiobiazolins. Erwärmt man das Jodid in verd. Natronlauge oder Sodalösung, so wird die Substanz nach einiger Zeit aufgenommen. Säuert man nun die Lösung unter gleichzeitiger Kühlung an, so fällt Benzoyltolyldithiokarbazinsäuremethylester $C_7H_7N(COC_6H_5).NHCSSCH_3$ gleich kristallinisch nieder. Hat die Einwirkung des Alkalis unter Alkoholzusatz stattgefunden, so entstehen immer geringe Mengen der unten beschriebenen Äthoxyverbindung, deren Gegenwart beim Ver-

dünnen mit Wasser durch Trübung der alkalischen Flüssigkeit angezeigt wird.

Die Benzoylverbindung bildet, aus Alkohol umkristallisiert, weiße, glänzende Nädelchen, die bei 160° schmelzen, sich in Alkohol und Chloroform leicht und in Äther schwer lösen.

0,0975 g Substanz gaben 7,8 ccm N bei 19° und 734 mm B.

	Berechnet für $C_{16}H_{16}ON_2S_2$:	Gefunden:
N	8,86	8,88 %.

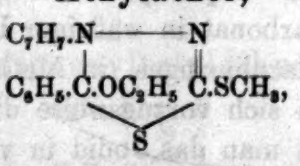
Phenyltolylmethoxythiobiazolinthiomethan,

bildet sich aus dem Phenyltolyljodthiobiazolin beim Behandeln mit Natriummethylat-Lösung und wird durch Wasser aus der alkalischen Flüssigkeit gefällt. Es kristallisiert aus Alkohol in weißen, glänzenden Nädelchen. Schmelzp. 95°. Leicht löslich in Alkohol und Äther.

0,224 g Substanz gaben 0,510 g CO_2 und 0,1165 g H_2O.
0,1465 g Substanz gaben 11,6 ccm N bei 17° und 752 mm B.
0,154 g Substanz gaben 0,215 g $BaSO_4$.

	Berechnet für $C_{17}H_{18}ON_2S_2$:	Gefunden:
C	61,82	62,09 %
H	5,45	5,77 „
N	8,8	9,13 „
S	19,39	19,16 „.

Äthyläther,



wird analog dem Methyläther aus dem Jodid und Natriumäthylat gewonnen. Glänzende, weiße Nädelchen, die bei 83° schmelzen und von den gebräuchlichen Solventien leicht aufgenommen werden, auch in Wasser sind sie etwas löslich.

Die Äthoxyverbindung entsteht auch, wenn die kalte alkoholische Lösung des Jodids mit verdünnter Natronlauge oder Sodalösung versetzt wird, in diesem Falle bildet sich jedoch

nebenher etwas Benzoyltolyldithiokarbazinsäuremethylester, der aus dem alkalischen Filtrat vom Äthoxyderivat beim Ansäuern zur Abscheidung kommt.

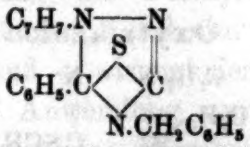
Die bei der Stickstoffbestimmung gefundenen Zahlen sind etwas zu hoch, eine Beobachtuug, die bei schwefelhaltigen Substanzen auch von anderer Seite wiederholt gemacht worden ist.

0,123 g Subst. gaben 0,282 g CO_2 und 0,071 g H_2O.
I. 0,201 g Subst. gaben 16 ccm N bei 19° und 733 mm B.
II. 0,2065 g Subst. gaben 16,6 ccm N bei 19° und 731 mm B.

	Berechnet für $C_{18}H_{20}ON_2S_2$:	Gefunden: I.	II.
C	62,79	62,5	—
H	5,81	6,41	—
N	8,14	8,82	8,86 %

Mit Benzylamin tritt das Jodid in lebhafter Reaktion unter Ausstoßen von Merkaptan zu

Endothio-4-benzyl-5-phenyl-1-tolyldihydrotriazol

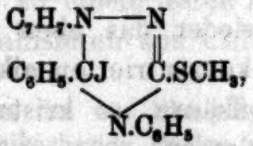


zusammen, das beim Verrühren der Reaktionsmasse mit etwas Alkohol gleich kristallinisch niederfällt. Durch Umkristallisieren aus Alkohol erhält man je nach der Konzentration der Lösung farblose, glänzende Blättchen oder Prismen, die bei 234° schmelzen. Ziemlich schwer löslich in Alkohol, leichter in Chloroform, unlöslich in Äther und Benzol.

I. 0,206 g Substanz gaben 21,6 ccm N bei 17° und 746 mm B.
II. 0,241 g Substanz gaben 25,5 ccm N bei 17° und 743 mm B.

	Berechnet für $C_{22}H_{19}N_3S$:	Gefunden:	
N	11,77	11,88	11,93 %

4,5-Diphenyl-1-tolyljoddihydrotriazolthiomethan,



aus Phenyltolyljodthiobiazolinthiomethan und Anilin. Der Beginn der Reaktion macht sich auch hier bereits bei gewöhn-

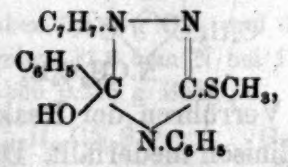
licher Temperatur an dem Geruch nach Schwefelwasserstoff bemerkbar, beim Erwärmen im Wasserbad ist der Prozeß bald zu Ende geführt; das anfangs dunkelrote Öl wird allmählich hellgelb und bildet schließlich eine zähflüssige Masse, die von überschüssigem Anilin durch Behandeln mit Essigsäure befreit wird. Man wäscht mit wenig Alkohol nach und kristallisiert das erstarrte Produkt aus Chloroform um, wobei das Triazoljodid in kleinen weißen Nadeln ausfällt, deren Schmelzpunkt bei 270° gefunden wurde.

0,126 g Substanz gaben 9,4 ccm N bei 16° und 745 mm B.
0,1215 g Substanz gaben 0,0586 g AgJ.

	Berechnet für $C_{22}H_{20}N_3SJ$:	Gefunden:
N	8,64	8,52 %
J	26,18	26,09 „.

Wird das Triazoljodid in wenig siedendem Alkohol gelöst und zu der abgekühlten Lösung Natronlauge hinzugefügt, so fällt beim Verdünnen mit Wasser das entsprechende

Oxytriazol,



als flockiger, weißer Niederschlag aus. Das Produkt wurde in warmem Alkohol aufgenommen; beim Erkalten der Flüssigkeit schossen wasserhelle, glänzende Nädelchen an, deren Schmelzpunkt bei 136° gefunden wurde. Schwer löslich in Benzol, kaum löslich in Äther, auch von Alkohol wird die Substanz erst bei Siedetemperatur leicht aufgenommen.

0,199 g Substanz gaben 21,5 ccm N bei 18° und 723 mm B.

	Berechnet für $C_{22}H_{21}ON_3S$:	Gefunden:
N	11,31	11,4 %.

Beim Behandeln des Jodids mit Natriummethylat oder -äthylat wurde nur wieder das eben erwähnte Karbinol erhalten; fügt man zur konzentrierten alkoholischen Lösung des letzteren Jodwasserstoffsäure, so kristallisiert alsbald das ursprüngliche Jodid wieder aus.

Über Endoxydiphenyldihydrotriazol.

(Mit S. Schneider.)

1,4-Diphenylsemikarbazid wird durch kurzes Aufkochen mit konzentrierter Ameisensäure in Formyldiphenylsemikarbazid $C_6H_5.N(CHO).NH.CO.NH.C_6H_5$ übergeführt, das aus der Reaktionsflüssigkeit durch Wasser gleich kristallinisch gefällt wird. Aus Alkohol erhält man die Formylverbindung in silberglänzenden Blättchen; diese schmelzen unter Blasenwerfen bei 170°, also nur wenig niedriger wie das Ausgangsmaterial.[1]) Leicht löslich in Alkohol, von Benzol wird auch bei Siedetemperatur nur wenig aufgenommen, in Äther fast unlöslich.

0,1773 g Substanz gaben 27,3 ccm N bei 25° und 730 mm. B.

	Berechnet für $C_{14}H_{13}O_2N_3$:	Gefunden:
N	16,47	16,48 %

Für die Darstellung der Formylverbindung ist höchst konzentrierte Ameisensäure („Kahlbaum") erforderlich und zwar in reichlichem Überschuß — wir nahmen auf 2 g Semikarbazid ca. 15 ccm Säure; bei Anwendung verdünnter Säure entsteht nämlich unter Spaltung des Semikarbazids Formylphenylhydrazin: $C_6H_5NH.NH.CO.NHC_6H_5 + HCOOH = C_6H_5NH.NH.CHO + CO_2 + C_6H_5NH_2$.

Endoxy-1,4-diphenyldihydrotriazol,

Man erhitzt Formyldiphenylsemikarbazid im Ölbad auf 180°, bis der anfangs unter Wasserabgabe aufschäumende Gefäßinhalt zu ruhigem Fluß gelangt ist, läßt dann sofort erkalten und reinigt die zu einem festen Kristallkuchen erstarrte Masse durch Umkristallisieren aus Chloroform-Alkohol. Aus

[1]) Den Schmelzpunkt des aus Phenylhydrazin und Phenylcyanat dargestellten Diphenylsemikarbazids fanden wir nach einmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol stets bei 176°; in der Literatur ist 170° und 173° angegeben (vgl. Beilstein IV, 674).

solcher Lösung setzt sich das Endoxytriazol in zu Büscheln vereinigten, flachen, spießigen Kriställchen ab, die bei 256° schmelzen; es wird von den gebräuchlichen Solventien in der Kälte kaum aufgenommen, nur in Eisessig ist es leicht löslich.

0,1954 g Substanz gaben 0,506 g CO_2 und 0,0831 g H_2O.
0,1498 g Substanz gaben 24 ccm N bei 21° und 749 mm. B.

	Berechnet für $C_{14}H_{11}ON_3$:	Gefunden:
C	70,88	70,63 %
H	4,64	4,72 „
N	17,72	17,71 „.

Die Identität des Endoxydiphenyldihydrotriazols mit dem „Diphenylimidobiazolon“ Marckwalds (vergl. die Einleitung) wurde schließlich noch durch direkten Vergleich der nach beiden Methoden dargestellten Präparate sicher gestellt. Wir fanden dabei den Schmelzpunkt einer Probe, die wir auf dem von Marckwald beschrittenen Wege bereitet und einmal aus Alkohol umkristallisiert hatten, bei 253°, d. h. auch einige Grade höher, als der gen. Forscher angibt (249°); nach nochmaligem Umkristallisieren aus Chloroform-Alkohol stieg er wie bei unserem Präparat auf 256°.

Das Endoxytriazol vermag im Gegensatz zu den entsprechenden Endothio-Verbindungen Jodmethyl nicht zu addieren, wenigstens nicht in siedendem Alkohol; unter dem Einfluß von Ätzalkali wird es in seine Komponenten, Ameisensäure und Diphenylsemikarbazid, zerlegt. Eine Einwirkung des Alkalis erfolgt allerdings, wie Marckwald anführt, beim Kochen mit wäßrigem Alkali nicht, man muß vielmehr der Lauge behufs besserer Lösung der Substanz eine entsprechende Menge Alkohol hinzufügen. Das sonst so schwer lösliche Endoxytriazol wird dann beim Aufkochen von der Flüssigkeit bald aufgenommen und nach dem Erkalten fällt auf Zugabe von Wasser Diphenylsemikarbazid nieder.

Erlangen, Oktober 1902.

Über m-Azophenol;

von

K. Elbs und W. Kirsch.

Unsere bisherigen Kenntnisse über symmetrische Azophenole sind ziemlich unvollständig. Die gute Darstellungsmethode des m-Azoanilins durch elektrochemische Reduktion des m-Nitranilins[1]) bietet einen brauchbaren Weg zur Gewinnung des m-Azophenols aus technischem m-Nitranilin:

I. $2\,NH_2.C_6H_4.NO_2 + 8\,H = NH_2.C_6H_4.N{=}N.C_6H_4.NH_2$
(3) (1) (3) (1) (3)

II. $H_2SO_4.NH_2C_6H_4N{=}NC_6H_4NH_2.H_2SO_4 + 2\,HNO_2 = 3\,H_2O + SO_4HN_2C_6H_4N{=}NC_6H_4N_2HSO_4.$

III. $SO_4HN_2C_6H_4N{=}NC_6H_4N_2HSO_4 + 2\,H_2O = 2\,H_2SO_4 + 2\,N_2 + HO.C_6H_4.N{=}N.C_6H_4.OH.$
(3) (1) (3)

Diese Sachlage veranlaßte die vorliegende Untersuchung.

Darstellung von m-Diaminoazobenzol (m-Azoanilin).

Technisches m-Nitranilin wird durch einmaliges Umkristallisieren aus 40—50%igem Alkohol gereinigt und dann in folgender Weise elektrolytisch reduziert:

Bad: Hohes Becherglas, dessen Boden mit einem Stück Nickeldrahtnetz bedeckt ist. Darauf stellt man eine geräumige Tonzelle, $^2/_3$ so hoch als das Becherglas und so weit, daß zwischen der Wandung der Tonzelle und der des Becherglases nur ein enger, hohlzylindrischer Raum übrig bleibt. Dieser nimmt eine zylindrische Nickeldrahtnetzkathode von 450 qcm einseitiger Oberfläche auf, während in die Tonzelle eine große, S-förmig gebogene Bleiplatte als Anode kommt.

Kathodenflüssigkeit: 40 g m-Nitranilin in 400 ccm 96%igem siedendem Alkohol gelöst, mit einer wäßrigen Lösung von 3 g kristallisiertem Natriumacetat versetzt und heiß eingefüllt.

[1]) Elbs u. Kopp, Z. Elektroch. 5, 110—111.

Anodenflüssigkeit: kalt gesättigte Sodalösung.

Man elektrolysiert mit einer Stromdichte von 4—6 A auf 1 qdm und führt dem von selbst auf Siedehitze sich erhaltenden Elektrolyten statt der theoretisch erforderlichen 31 ASt. 32—34 ASt. zu, gießt die Kathodenflüssigkeit in ein Becherglas aus, bläst einige Minuten Luft durch (zur Oxydation von etwas Hydrazoverbindung) und fällt nach dem Erkalten, unbekümmert um die schon vorhandenen Kristalle, durch Zusatz von 500 ccm kaltem Wasser, das Diamidobenzol aus. Das Rohprodukt ist nach ein- bis zweimaligem Umkristallisieren aus Alkohol rein und schmilzt bei 156°. Die Stromausbeute beträgt etwa 90%, die Stoffausbeute etwa 80% der Theorie.

Darstellung von m-Dioxyazobenzol (m-Azophenol),

$$\underset{(3)}{HO.C_6H_4}N=N\underset{(1)}{C_6H_4}.\underset{(3)}{OH}.$$

Man löst 10 g m-Azoanilin in 300 ccm verdünnter Schwefelsäure vom spez. Gew. 1,07 und diazotiert unter Einwerfen von Eisstücken mit der berechneten Menge Natriumnitritlösung, wobei der Endpunkt durch die Tüpfelprobe mit Jodkaliumstärkepapier ermittelt wird.

Wenn während der Diazotierung die Temperatur + 3° nicht übersteigt, so ist der Verlauf glatt. Das Umkochen erfolgt durch langsames Eingießen der Diazosulfatlösung in dasselbe Volum stetig lebhaft siedender verdünnter Schwefelsäure vom spez. Gew. 1,05; nach Beendigung der stürmischen Stickstoffentwicklung kocht man noch einige Minuten weiter, läßt dann erkalten und saugt nach mindestens zwölfstündigem Stehen den ausgeschiedenen braunen Kristallbrei ab. Durch zweimaliges Umkristallisieren aus mäßig verdünntem Alkohol erhält man das m-Azophenol rein in einer Ausbeute von 60% der Theorie.

m-Dioxyazobenzol kristallisiert aus Alkohol in hell braungelben, glänzenden Blättchen, schmilzt unzersetzt bei 205°, löst sich leicht in heißem Alkohol, Äther, Aceton und Eisessig, schwer in Essigester, sehr wenig in Benzol, Petroläther und Wasser. Von sehr verdünnter Natronlauge wird es leicht aufgenommen mit roter Farbe. In verdünntem Ammoniak und in kalter Sodalösung löst es sich mit braungelber Farbe, ver-

mutlich unter Bildung eines sauren Salzes. Das gelbe Baryumsalz ist in Wasser leicht löslich.

Zwei Verbrennungen von m-Azophenol ergaben:

I. Angewandte Subst.: 0,2122 g; CO_2 = 0,5223 g; H_2O = 0,0810 g.
II. Angewandte Subst.: 0,1970 g; CO_2 = 0,4868 g; H_2O = 0,080 g.

	Berechnet für $C_{12}H_{10}N_2O_2$:	Gefunden: I.	II.
C	67,3	67,1	67,4 %
H	4,7	4,8	4,6 „ .

Diacetyl-m-Azophenol,

$$CH_3CO.O\overset{(3)}{C_6H_4}N{=}N\overset{(1)}{C_6H_4}\overset{(3)}{O}.OCCH_3.$$

Man löst m-Azophenol in der erforderlichen Menge kalten Essigsäureanhydrids und kocht eine Viertelstunde am Rückflußkühler; ein kleiner Zusatz von geschmolzenem Natriumacetat begünstigt die Reaktion. Das erkaltete Gemisch gießt man in dasselbe Volum kalten, 40—50%igen Weingeist ein, filtriert nach einigen Stunden die gelbe, kristalline Fällung ab, wäscht sie mit Wasser und kristallisiert sie aus siedendem Alkohol unter Zusatz einiger Tropfen Wasser um. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ.

Das Diacetyl-m-Azophenol kristallisiert in gelben, bei 137° unzersetzt schmelzenden Nadeln, löst sich schwer in kaltem, leicht in heißem Alkohol, außerdem leicht in Benzol, Aceton und Eisessig. Unlöslich ist es in Wasser und in kalter, verdünnter Natronlauge.

Angewandte Substanz: 0,1550 g; CO_2 = 0,3644 g; H_2O = 0,0653 g

	Berechnet für $C_{16}H_{14}N_2O_4$:	Gefunden:
C	64,4	64,3 %
H	4,7	4,9 „ .

Dibenzoyl-m-Azophenol,

$$C_6H_5CO.O\overset{(3)}{C_6H_4}N{=}N\overset{(1)}{C_6H_4}\overset{(3)}{O}.COC_6H_5.$$

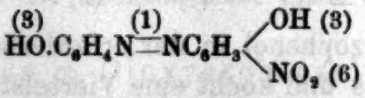
Mittels Benzoylchlorid gelingt die Benzoylierung des m-Azophenols nach dem Schotten-Baumannschen Verfahren leicht. Das aus verdünntem Alkohol umkristallisierte Rohprodukt bildet gelbbraune Blättchen, die unzersetzt bei 129° schmelzen.

Angewandte Substanz: 0,1375 g; CO_2 = 0,3713 g; H_2O = 0,0549 g.

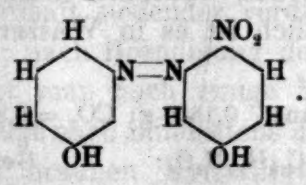
	Berechnet für $C_{26}H_{18}N_2O_4$:	Gefunden:
C	73,9	73,7 %
H	4,7	4,8 „ .

Das m-Azophenol sowohl wie sein Diacetylderivat lassen sich derart nitrieren, daß in dem einen der beiden Benzolkerne eine Nitrogruppe in Orthostellung zur Azo-, in p-Stellung zur Hydroxylgruppe eintritt, wie mit größter Wahrscheinlichkeit aus dem chemischen Verhalten der Reduktionsprodukte hervorgeht.

Nitro-m-Azophenol,



Eine mit Eis gekühlte Lösung von 1 g Azophenol in 30 ccm Eisessig wird mit 1,5 g Salpetersäure vom spez. Gew. 1,48 (6 Mol.) unter guter Auskühlung tropfenweise versetzt und die klare Lösung nach $^1/_2$ Stunde auf Eisstücke gegossen; die ausfallenden kurzen, gelbbraunen Nadeln werden abfiltriert, mit Wasser ausgewaschen und mehrmals aus mäßig verdünntem Alkohol umkristallisiert. Die Ausbeute beträgt 0,8—1 g; der Nitrokörper schmilzt unzersetzt fast genau wie das m-Azophenol selbst bei 205° und ist, wie aus dem folgenden hervorgeht, ein Mononitro-m-Azophenol von der mutmaßlichen Struktur



Die Substanz löst sich mit orangebrauner Farbe schwer in kaltem, leicht in heißem, verdünntem Alkohol, leicht in Äther und Eisessig; mit verdünnter Natronlauge entsteht ein in Wasser leicht lösliches, gelbbraunes Natriumsalz, aus dessen Lösung auf Zusatz von verdünnter Salzsäure das freie Nitroazophenol kristallinisch ausfällt.

Diacetylnitro-m-Azophenol.

Die Nitrierung der Diacetylverbindung verläuft weniger günstig, als die des freien m-Azophenols; am besten arbeitet

man unter den oben beschriebenen Bedingungen. Das Nitrierungsgemisch bleibt in diesem Falle nicht klar, sondern erstarrt zu einem gelben Kristallbrei, der sich aber nicht gut filtrieren läßt, weil die Kristalle beim Nachlassen der Eiskühlung rasch wieder in Lösung gehen; man kippt deshalb den Brei auf Eisstücke, verdünnt dann mit Wasser, filtriert, wäscht mit Wasser aus und kristallisiert aus wäßrigem Alkohol um, wodurch man braungelbe, bei 141° unzersetzt schmelzende Kristallblättchen enthält.

Nach Ausweis der Analyse liegt ein Mononitroderivat vor:

Angewandte Substanz: 0,3226 g; CO_2 = 0,6602 g; H_2O = 0,1110 g.

	Berechnet für $C_{16}H_{13}N_3O_6$:	Gefunden:
C	56,0	55,7 %
H	3,7	3,9 „.

Die Ausbeute beläuft sich auf 25% des Ausgangsmaterials.

Nitrodiacetyl-m-Azophenol löst sich leicht in heißem, verdünntem Alkokol und kristallisiert daraus beim Erkalten in hellgelben, glänzenden Blättchen; leicht löslich ist es in Äther, Aceton und Eisessig, schwerer in Benzol und Benzin.

In verdünnter, kalter Natronlauge ist die Diacetylverbindung unlöslich; kocht man ihre gelbe, alkoholische Lösung mit etwas mehr als der berechneten Menge Kalihydrat einige Minuten lang, so färbt sich die Flüssigkeit dunkelrot und liefert nach Zusatz eines gleichen Volums Wasser und starkem Ansäuern mit Salzsäure eine Ausscheidung von braunen Nadeln. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol zeigt die Substanz den Schmelzp. 205° und erweist sich auch in ihren übrigen Eigenschaften als identisch mit dem durch Nitrierung des m-Azophenols erhaltenen Mononitro-m-Azophenol.

Damit stimmt auch die Analyse überein.

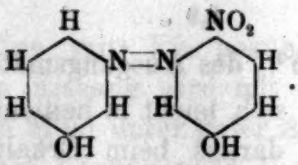
Angewandte Substanz: 0,1424 g; CO_2 = 0,2900 g; H_2O = 0,0490 g.

	Berechnet für $C_{12}H_9N_3O_4$:	Gefunden:
C	55,6	55,5 %
H	3,5	3,9 „.

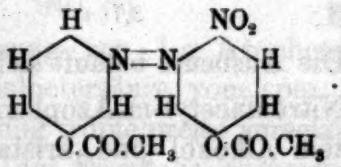
Um jeden Zufall auszuschließen, wurde das direkt gewonnene Nitroazophenol acetyliert. Man kocht die Lösung der Verbindung in Essigsäureanhydrid 20 Minuten lang und

gießt sie nach dem Erkalten ins dreifache Volum Wasser. Der ausfallende kristalline Niederschlag wird nach längerem Stehen abfiltriert und aus verdünntem Alkohol umkristallisiert. Die so gewonnenen gelben Blättchen schmelzen bei 141° und stimmen hierin und in ihren sonstigen Eigenschaften völlig überein mit dem durch Nitrierung der Diacetylverbindung erhaltenen Diacetylnitroazophenol. Der Umstand, daß bei der Nitrierung des m-Azophenols wie bei der seines Diacetylderivates unter den beschriebenen Bedingungen nur eine Nitrogruppe und zwar beidemal an die nämliche Stelle eintritt, läßt kaum einen Zweifel, daß diesen Nitroprodukten die nachstehenden Strukturformeln zukommen:

I.



II.



m-Hydrazophenol.

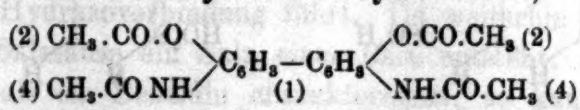
Kocht man m-Azophenol mit Wasser und Zinkstaub, so wird die Mischung bald farblos und die Lösung enthält offenbar Hydrazophenol; denn beim Schütteln mit Luft färbt sie sich rotgelb unter allmählicher Abscheidung braungelber Nadeln von m-Azophenol. Es beschränkt sich also unter diesen Umständen die Reduktion auf die Anlagerung zweier Wasserstoffatome ohne Spaltung des Azophenols in m-Aminophenol. Eine Reindarstellung des Hydrazophenols unterblieb wegen seiner leichten Oxydierbarkeit.

m-Dioxybenzidin.

1 g m-Azophenol wird mit 40 ccm Wasser zum Sieden erhitzt (1 g Azophenol löst sich in etwa 100 ccm siedendem Wasser) und unter fortwährendem Kochen und Schütteln allmählich mit etwa 6 g Zinkstaub versetzt. Nach 5 Minuten wird die entfärbte siedende Mischung möglichst rasch in 40 ccm rauchende Salpetersäure einfiltriert, und die Abscheidung der ausfallenden farblosen Nadeln durch kräftiges Rühren beschleunigt. Nach völligem Erkalten wird die Kristallmasse

— 0,6 g reines salzsaures Dioxybenzidin, entsprechend etwa 50 % der theoretischen Ausbeute — abgesaugt und getrocknet.

Tetracetyl-m-Dioxybenzidin,



Man kocht die Lösung des salzsauren Dioxybenzidins in Essigsäureanhydrid (Zusatz von Natriumacetat ist überflüssig) mehrere Stunden lang am Rückflußkühler, gießt das erkaltete Gemisch in das doppelte Volum verdünnten Alkohol, dampft die klare Flüssigkeit auf dem Wasserbade zur Entfernung des Essigesters ein und versetzt mit etwa 10 Raumteilen Wasser. Es scheidet sich ein weißer, kristalliner Niederschlag aus, den man aus mäßig verdünntem Alkohol umkristallisiert.

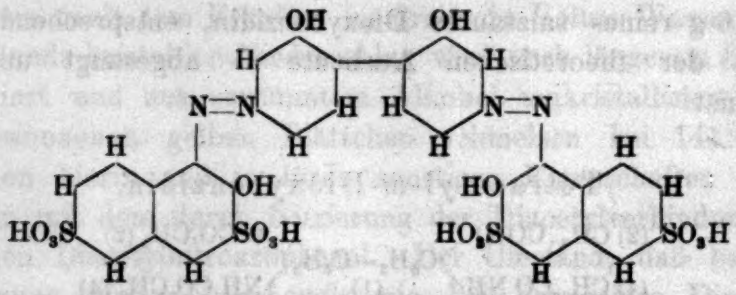
Angewandte Substanz: 0,3260 g; CO_2 = 0,8230 g; H_2O = 0,1790 g.

	Berechnet für $C_{20}H_{20}N_2O_6$:	Gefunden:
C	62,8	62,0 %
H	5,2	5,4 „ .

Tetracetyldioxybenzidin kristallisiert aus Alkohol in farblosen Blättchen, die unzersetzt bei 128° schmelzen, sich leicht in heißem, schwer in kaltem Alkohol lösen und in Wasser kaum, in Äther, Benzol und Aceton schwer löslich sind.

Diazotierung des m-Dioxybenzidins.

Man löst 1 g salzsaures Dioxybenzidin in 40 ccm Schwefelsäure vom spez. Gew. 1,07, gibt einige Eisstücke zu und tropft unter gutem Umrühren die berechnete Menge Natriumnitritlösung zu; das Gemisch erstarrt zu einem farblosen Kristallbrei; sobald jedoch die Temperatur auf Zimmerwärme ansteigt, geht das Diazosulfat wieder in Lösung. Mit stark alkalischer Lösung von R-Salz kuppelt die Diazoverbindung augenblicklich, doch scheidet sich der Farbstoff aus der tiefroten Lösung nicht aus. Auf Zusatz von verdünnter Salzsäure fällt die freie Farbstoffsäure als dunkel braunrotes Pulver aus, das sich in reinem Wasser mit roter Farbe löst. Der Farbstoff, dem wohl die Formel



zukommt, färbt aus alkalischem Bade ungebeizte Baumwolle waschecht blauviolett an; die Farbe schlägt durch Salzsäure in rein blau um.

m-Dioxyaminobenzidin.

Ganz analog dem m-Azophenol verhält sich auch sein Mononitroderivat bei der Reduktion mit Zinkstaub; auch hier wurde die Reingewinnung der Hydrazoverbindung unterlassen und sogleich die Benzidinumlagerung durchgeführt.

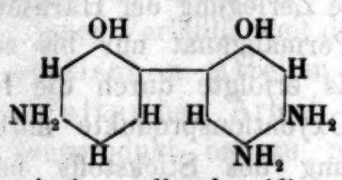
1 g Nitroazophenol wird mit 30—40 ccm Wasser unter allmählicher Zugabe eines Überschusses von Zinkstaub gekocht (zur völligen Lösung des Nitrokörpers wären 90—100 ccm siedendes Wasser erforderlich), bis das Gemenge sich entfärbt hat und dann rasch in ein gleiches Volum rauchender Salzsäure einfiltriert; während des Durchrührens scheiden sich reichlich verfilzte weiße Nadeln aus, die man absaugt und zur Entfernung anhaftender Salzsäure bei 100°—110° trocknet. Die Verbindung ist ein kristallwasserfreies, salzsaures Salz, welches Erhitzung bis über 340° aushält, ohne zu schmelzen oder sich zu zersetzen.

Bei der Reduktion kann entweder durch Spaltung der Azogruppe ein Gemisch aus m-Aminophenol und Amino-m-Aminophenol (1) oder eine Hydrazoverbindung entstehen (2).

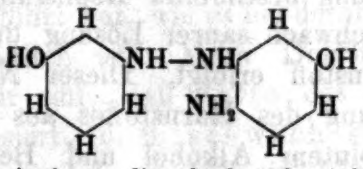
(1) $$HOC_6H_3N{=}NC_6H_3\begin{matrix}NO_2\\OH\end{matrix} + 10H = 2H_2O + HOC_6H_4NH_2 + NH_2C_6H_3\begin{matrix}NH_2\\OH\end{matrix}.$$

(2) $$HOC_6H_4N{=}NC_6H_3\begin{matrix}NO_2\\OH\end{matrix} + 8H = 2H_2O + HOC_6H_4NH{-}NHC_6H_3\begin{matrix}NH_2\\OH\end{matrix}.$$

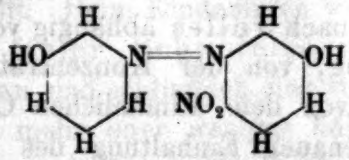
Der Umstand, daß einerseits weder m-Aminophenol noch Diaminophenol im Reduktionsprodukt nachzuweisen sind und andererseits die farblose, vom Zinkstaub abfiltrierte Lösung beim Schütteln mit Luft unter Bildung eines gelben, kristallinen Azokörpers sich rötet, beweist, daß die Reduktion im wesentlichen zur Hydrazoverbindung führt. Da weiterhin durch konzentrierte Salzsäure ein Salz einer Base entsteht, deren Verhalten sie als ein Benzidin charakterisiert, so kann man für diese Base, für die entsprechende Aminohydrazoverbindung und für den ursprünglichen Nitroazokörper folgende Formeln ableiten:



Amino-m-dioxybenzidin



Amino-m-dioxyhydrazobenzol



Nitro-m-dioxyazobenzol.

Das sehr beständige salzsaure Aminodioxybenzidin ist sehr leicht löslich in Wasser und aus dieser Lösung fällbar durch rauchende Salzsäure. Trotz der drei Amidogruppen enthält es nur 2 Mol. Salzsäure, wie die Cl-Bestimmung ausweist:

Angewandte Substanz: I. 0,1015 g; AgCl = 0,0962 g.
II. 0,1230 g; AgCl = 0,1170 g.

	Berechnet für $C_{12}H_{15}N_3O_2Cl_2$:	Gefunden: I.	II.
Cl	23,35	23,14	23,25 %.

Die wäßrige Lösung des Salzes färbt sich bei längerem Stehen braun. Aminodioxybenzidin, in stark saurer Lösung diazotiert und mit alkalischer R-Salzlösung gekuppelt, liefert eine rote Farbstofflösung, welche ungebeizte Baumwolle waschecht blau anfärbt.

Gießen, im Juli 1902, Physikalisch-Chemisches Univ.-Laboratorium.

Über die quantitative Überführbarkeit der Harnsäure in Harnstoff;

von

Dr. phil. E. Richter,

z. Z. Glocken-Apotheke in Freiburg i. B.

A. Jolles hat den Nachweis erbracht[1]), daß bei Einhaltung bestimmter Bedingungen die Zerlegung der Harnsäure in schwach saurer Lösung durch Permanganat nur bis zum Harnstoff erfolgt. Dieser Nachweis erfolgte durch die Isolierung des Harnstoffes aus dem Oxydationsprodukte mittels absolutem Alkohol und Bestimmung des Stickstoffs nach Kjeldahl im oxalsauren Harnstoff. Der quantitative Verlauf dieser Reaktion ist nach Jolles abhängig von der Verdünnung der Harnsäurelösung, von der Konzentration der Säure in dieser Lösung und von dem allmählichen Oxydationsvorgange unter möglichst genauer Einhaltung des Endpunktes. Da dieses Verfahren für die Zwecke der Praxis zu kompliziert und zeitraubend wäre, hat Jolles speziell für die quantitative Bestimmung der Harnsäure im Harn eine volumetrische Methode ausgearbeitet, indem er das Oxydationsprodukt auf ein sehr kleines Volumen (ca. 25 ccm) einengt, unter Kühlen mit Lauge neutralisiert und den N mittels unterbromigsauren Natrons in einem Azotometer bestimmt. Bei der volumetrischen Methode findet naturgemäß ein größerer Zerfall des Harnstoffes in Ammoniak statt, was für die Genauigkeit der Bestimmung belanglos ist, da Ammoniaksalze ihren Stickstoff durch unterbromigsaures Natron quantitativ in Gasform abgeben. Über diese Methode liegen in der Literatur bereits eine Reihe von Arbeiten vor[2]), welche die vollkommene Exaktheit und Ver-

[1]) Zeitschr. für physiol. Chemie 29, 222 (1900).

[2]) O. Mahowka, Über die quantitative Bestimmung der Harnsäure im Harn nach Jolles. Chem. Zeitung 25, 1159 (1901); E. Richter, Zeitschr. für analytische Chemie 41, 350 (1902); A. Wogrinz, Über die Jollessche quantitative Harnsäurebestimmung. Öst. Chem. Zeitg. V, 319 (1902).

läßlichkeit derselben bestätigen. Was jedoch das Verfahren zur quantitativen Überführung der Harnsäure in Harnstoff betrifft, so konnte Falta[1]) zwar erhebliche Mengen von Harnstoff konstatieren, er bezweifelt jedoch den quantitativen Verlauf dieser Reaktion, da nach seinen Versuchen neben Harnstoff auch Ammonsalze in dem Oxalatniederschlage nachweisbar waren.[2]) Demgegenüber weist Jolles darauf hin[3]), daß Falta die Bedingungen des Verfahrens willkürlich geändert hat, indem er 10—30 ccm Permanganatlösung über das zur Oxydation notwendige Quantum hinzugesetzt hat und überdies die Trennung des Harnstoffes von den Salzen nicht mit jener Verläßlichkeit durchgeführt hat, wie es bei derartigen analytischen Arbeiten unerläßlich ist. Beim Durchlesen der Faltaschen Arbeit fiel mir auf, daß Falta das Oxydationsprodukt nahezu neutralisiert, d. h. schwach sauer macht und diese schwach saure Lösung auf ein kleines Volumen eindampft. Beim Eindampfen wird die Konzentration der Lösung an freier Schwefelsäure selbstverständlich immer zunehmen und schließlich eine solche Höhe erreichen, daß Harnstoff in mehr oder weniger hohem Grade, je nach der Konzentration und Dauer der Erwärmung, in Ammoniak zerlegt wird. Diese Arbeitsweise gibt jedenfalls zu großen Bedenken Anlaß. Ebenso auffallend ist die Tatsache, daß Falta in dem Oxalatniederschlage, welchen er durch Behandeln der salzfreien alkoholischen Lösung mit ätherischer Oxalsäurelösung erhalten hat, neben Ammonsalzen auch einen relativ sehr hohen Aschenrückstand — über 31 %! — konstatiert hat.

Die Widersprüche in den Angaben von Jolles und Falta veranlaßten mich nun, die Jollesschen Versuche zu wiederholen. Vorerst habe ich jedoch die Frage zu entscheiden versucht, ob Harnstoff bei Gegenwart von Ammonsalzen in der von Jolles beschriebenen Weise quantitativ isoliert werden kann. —

---

[1]) Ber. 34, 2674 (1901).

[2]) Erwähnenswert erscheint mir an dieser Stelle die Angabe von J. F. Tocher, daß es ihm gelungen sei, die Harnsäure durch Oxydation mittelst Chromsäureanhydrid quantitativ in Harnstoff überzuführen. (Pharm. Journ. 1902, 4. Serie, 15, 174).

[3]) Ber. 34, 3786 (1901).

Zu diesem Zwecke wurden abgewogene Mengen von schwefelsaurem Ammoniak (1,028 g) und Harnstoff (0,746 g) in etwas destilliertem Wasser (ca. 25 ccm) gelöst, ein mehrfaches Volumen absoluten Alkohols (ca. 150 ccm) hinzugefügt, umgerührt und 24 Stunden lang stehen gelassen. Hierauf wurden die abgeschiedenen Salze filtriert, mit absolutem Alkohol ausgewaschen, das alkoholische Filtrat auf dem Wasserbade auf ca. 20 ccm eingeengt, erkalten gelassen und ca. 100 ccm absoluten Alkohols hinzugefügt. Nach 24stündigem Stehen wurden die abgeschiedenen Salze neuerdings filtriert, mit absolutem Alkohol ausgewaschen, das alkoholische Filtrat eingeengt und der beschriebene Prozeß so oft wiederholt, bis die alkoholische Lösung nach 24stündigem Stehen keine Spur einer Salzabscheidung mehr zeigte. Im vorliegenden Falle habe ich dies nach 16maligem Alkoholzusatze erreicht. Nunmehr wurde die alkoholische Lösung auf dem Wasserbade auf ca. 20 ccm eingeengt, erkalten gelassen und eine gesättigte ätherische Oxalsäurelösung im Überschuß zugesetzt; nach ca. vierstündigem Stehen — welche Zeit nach meinen Versuchen vollkommen hinreicht — wurde der entstandene Niederschlag abfiltriert, mit Äther oxalsäurefrei gewaschen, und im Rückstande der Stickstoff nach Kjeldahl bestimmt.

Gefunden 0,3479 g N, entsprechend 99,9 % des angewandten Harnstoffs.

Nunmehr wurde eine abgewogene Menge von schwefelsaurem Ammoniak (1,136 g) der gleichen Behandlung unterzogen. Die salzfreie alkoholische Lösung gab mit ätherischer Oxalsäurelösung auch nicht die Spur eines Niederschlages. Aus diesen Versuchen, die noch mehrfach wiederholt wurden, geht somit hervor, daß der in sorgfältiger Weise nach dem Verfahren von Jolles gewonnene Oxalatniederschlag unmöglich Ammonsalze enthalten könne, und wenn Falta in seinem Niederschlage beachtenswerte Mengen von Ammonsalzen konstatierte, so sind diese Ergebnisse nur auf die Mängel seiner Arbeitsweise zurückzuführen.

Ich habe nunmehr mit chemisch reiner Harnsäure eine Reihe von Oxydationsversuchen durchgeführt und zwar im wesentlichen nach dem Verfahren, wie es Jolles in seiner Abhandlung „Beiträge zur Kenntnis der Purinbasen“ in dieser

Zeitschrift[1]) beschrieben hat. Allerdings muß ich bemerken, daß der Oxydationsverlauf und die Erkennung der Endreaktion von Jolles nicht mit jener Klarheit und Eindeutigkeit beschrieben wurde, wie sie für Nachprüfungen wünschenswert gewesen wäre. Nach Jolles heißt es Seite 62: „Man setzt Permanganat nur tropfenweise so lange hinzu, bis der letzte Permanganatzusatz nach $^1/_4$—$^1/_2$stündigem Kochen nicht verschwunden ist", und an anderer Stelle, Seite 63: „Sobald nach dem $^1/_2$stündigen Kochen die Färbung der Permanganatlösung nicht verschwunden ist, entfärbt man den Überschuß u. s. w." Diese Angaben geben zu irrtümlichen Auffassungen Anlaß, denn, wie aus anderen Arbeiten von Jolles hervorgeht, handelt es sich nicht beim Endpunkte der Reaktion um die Färbung der Permanganatlösung, sondern um den in der Flüssigkeit suspendierten Braunstein-Niederschlag, welcher der Lösung beim Umrühren eine rotbraune Farbe verleiht. Es scheint, daß Jolles in seiner ersten Publikation die Bedeutung, welche der genauen Einhaltung des Oxydationsverlaufs für das Gelingen der quantitativen Reaktion zukommt, nicht im vollen Maße erkannt hat. In einer kürzlich erschienenen Abhandlung[2]) macht Jolles bezüglich der Oxydation der Harnsäure nachstehende beachtenswerte Mitteilungen: Die ersten Permanganatzusätze von je 1 ccm werden von der Harnsäure sofort reduziert, etwa bis zu dem Momente, wo der Endpunkt der Folinschen Titration erreicht ist. Dann folgt eine Periode, wo die jeweilig zugesetzten Kubikzentimeter Permanganat erst nach mehreren Minuten Kochdauer verschwinden. Gegen Ende der Oxydation — und dies ist gewissermaßen der dritte Abschnitt — tritt Abscheidung von Mangansuperoxyd ein, welches aber bei weiterem Erhitzen in Lösung geht. Erst wenn die durch den letzten Permanganatzusatz erfolgte Abscheidung bei ca. 20 bis 25 Minuten langem Kochen nicht mehr reduziert wird, dann ist die Oxydation als beendet anzusehen. Ich habe nun unter Berücksichtigung dieser Angaben die Oxydationsversuche mit chemisch reiner Harnsäure im wesentlichen wie folgt durchgeführt: Abgewogene Mengen von Harnsäure (0,4—0,6 g) wurden

[1]) Dies. Journ. [2] 62, 61—75.
[2]) Chem. Zeitg. 26, Nr. 85 (1902).

in ca. 500 ccm destilliertem Wasser suspendiert, 10 ccm konzentrierte Schwefelsäure hinzugefügt und die Lösung zunächst zum schwachen Kochen erwärmt. Hierauf erfolgte die Oxydation mit Permanganatlösung (8 g pro Liter), indem je 1 ccm unter häufigem Umrühren der stets in schwachem Kochen erhaltenen Flüssigkeit so lange zugesetzt wurde, bis die durch den letzten Permanganatzusatz bedingte Braunsteinabscheidung nach ca. $^1/_2$stündigem Kochen nicht verschwunden ist. Während der Oxydation wurde das verdampfte Wasser stets durch dest. Wasser ersetzt. Nach Abschluß der Oxydation wird der am Boden des Gefäßes sich absetzende Braunstein-Niederschlag mit einigen Körnchen Oxalsäure entfernt. Nunmehr setzt man unter ständigem Kühlen in kleinen Quantitäten Lauge (32° Bé) hinzu, wobei nach jedesmaligem Zusatze der Lauge die Flüssigkeit umgeschüttelt wird. Sobald das Mangan auszufallen beginnt, unterbricht man den Zusatz der Lauge, setzt hierauf etwas überschüssige Salzsäure (1 : 10) vorsichtig zu und erwärmt auf dem Wasserbade, wobei die Lösung farblos erscheint. Man dampft dann die Lösung auf dem Wasserbade auf ein Volumen von etwa 300 ccm ein und setzt hierauf unter Zusatz von etwas Phenolphtaleïn alkoholische Natronlauge (30 g reines Ätznatron in wenig Wasser gelöst und mit 95%igem Alkohol auf 1 Liter aufgefüllt) so lange hinzu, bis eine schwache Rotfärbung entsteht. Alsdann säuert man mit einigen Tropfen verdünnter Salzsäure an, wobei die Rotfärbung verschwindet. Nach mehrstündigem Stehen der Lösung bei gewöhnlicher Temperatur scheidet sich ein Teil der Salze aus. Die Salze werden abfiltriert, mit absolutem Alkohol mehrmals ausgewaschen und das Filtrat auf dem Wasserbade auf ein Volumen von ca. 25—30 ccm eingedampft. Nunmehr läßt man abkühlen und versetzt den Inhalt des Becherglases mit ca. 100 ccm absolutem Alkohol. Am nächstfolgenden Tage werden die abgeschiedenen Salze filtriert, mit absolutem Alkohol mehrmals ausgewaschen, das Filtrat auf dem Wasserbade auf ca. 20 ccm eingeengt, erkalten gelassen und neuerdings mit 100 ccm absolutem Alkohol versetzt. Der weitere Vorgang wird in der oben beschriebenen Weise so oft wiederholt, bis das eingedampfte und abgekühlte Filtrat keine Abscheidung von Salzen mehr zeigt. Ich habe nach etwa 16—18maliger Behandlung

mit absolutem Alkohol dieses Ziel erreicht. Es ist anzunehmen, daß die Abscheidung der Salze um so schneller erfolgen dürfte, je absoluter der verwendete Alkohol ist. Jedenfalls ist das ganze Verfahren sehr zeitraubend und erfordert die peinlichste Einhaltung aller analytischen Kautelen. Zu der salzfreien alkoholischen Lösung setzt man ca. 100 ccm einer frisch bereiteten, gesättigten, ätherischen Oxalsäurelösung unter Umrühren zu und nach ca. 3—4 stündigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur wird der Niederschlag quantitativ auf ein Filter gebracht, mit dem Filtrate des Becherglases ausgespült, der Niederschlag mit Äther gewaschen und in demselben der N nach Kjeldahl in bekannter Weise bestimmt.

Versuch I. 0,4168 g Harnsäure wurden oxydiert:

N im oxalsauren Harnstoff: Gefunden 0,1320 g N, entsprechend 98,6 % der angewandten Harnsäure.

Versuch II. 0,3952 g Harnsäure wurden oxydiert:

N im oxalsauren Harnstoff: Gefunden 0,1248 g N, entsprechend 98,3 % der angewandten Harnsäure.

Versuch III. 0,3426 g Harnsäure wurden oxydiert:

N im oxalsauren Harnstoff: Gefunden 0,1092 g N, entsprechend 99,2 % der angewandten Harnsäure.

Versuch IV. 0,4016 g Harnsäure wurden oxydiert. Der Niederschlag von oxalsaurem Harnstoff, welcher in allen Fällen nahezu weiß erschien, wurde verascht; es resultierte ein quantitativ nicht mehr bestimmbarer Rückstand, in welchem Spuren von Mangan nachweisbar waren.

Versuch V. 0,5280 g Harnsäure wurden oxydiert. Der gewonnene Niederschlag von oxalsaurem Harnstoff wurde mit Baryumkarbonat versetzt, mit Wasser aufgekocht, auf dem Wasserbade zum Trocknen eingedampft und der Rückstand mit Äther-Alkohol ausgezogen. Der so gewonnene Harnstoff wurde sowohl durch die Überführung in salpetersauren Harnstoff, als auch durch die Biuretprobe identifiziert.

Aus meinen Versuchen ergeben sich im wesentlichen folgende Resultate:

1. In einem Gemisch von Harnstoff und Ammonsulfat läßt sich durch absoluten Alkohol in der beschriebenen Weise der Harnstoff quantitativ isolieren. Das Verfahren ist sehr zeitraubend und erfordert ein peinlich exaktes Arbeiten.

2. Durch Behandeln geringer Mengen von Harnsäure in schwach saurer Lösung mit Permanganat nach dem von Jolles

in dieser Zeitschrift beschriebenen Verfahren läßt sich der Stickstoff der Harnsäure quantitativ in Harnstoff überführen.

Der Oxydationsverlauf ist als beendet anzusehen, wenn der durch den letzten Permanganatzusatz bedingte Braunstein-Niederschlag nach ca. $^1/_2$ stündigem schwachem Kochen der Lösung nicht mehr verschwindet.

3. Die Versuche von Falta weichen von den Jollesschen Versuchen in den wesentlichsten Punkten ab und sind in ihrer Ausführung nicht einwandfrei. Sie vermögen daher die Richtigkeit der Jollesschen Resultate durchaus nicht in Frage zu stellen.

Über Bornylen;

von

J. Kondakow.

(Mitteilung aus dem Laboratorium des pharmaceutischen Instituts zu Dorpat.)

Haller[1]) und darauf Bamberger-Lodter[2]) zeigten, daß die hydroaromatischen Alkohole, Borneol und Menthol, in neutralen Lösungsmitteln, wie Xylol und Äther, Xanthogensäuren bilden, welche denen in der Fettreihe ähnlich sind. Methylester dieser Säuren, welche nicht nur den beiden angeführten, sondern auch anderen entsprechen, sind in letzter Zeit von Tschugaeff[3]) beschrieben worden. Dieser Forscher zeigt außerdem die Eigenschaft dieser Ester, beim Erwärmen in Kohlenwasserstoffe zu zerfallen, die den angewandten hydroaromatischen Alkoholen entsprechen.

---

[1]) Contribution à l'étude du camphre et d'un certain nombre de ses dérivés 1879. Nancy. p. 36.

[2]) Ber. **23**, 213 (1890).

[3]) Ber. **32**, 3332 (1899); **33**, 735, 3118 (1900); Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. **32**, 360, 685 (1900).

Dieses neue Verfahren zur Darstellung hydroaromatischer Kohlenwasserstoffe zeichnet sich sowohl nach der Meinung von Tschugaeff, als auch einiger anderer Forscher, die nach demselben arbeiteten, vorteilhaft vor allen anderen jetzt bekannten dadurch aus, daß bei ihm keine Isomerisation der entstehenden Kohlenwasserstoffe beobachtet wird, wie bei den übrigen Methoden, da hier sowohl Säuren, wie auch Alkalien fehlen, welche derartige Isomerisationen hervorrufen.

Bald, nachdem die Beschreibung dieses Verfahrens erschien, stiegen in mir Bedenken über die Richtigkeit dieser Behauptung auf, und zwar aus folgendem Grunde, weil die verhältnismäßig hohe Temperatur, bei welcher die Xanthogenate zerlegt werden, nicht ohne Einfluß auf die dabei entstehenden Kohlenwasserstoffen sein kann. Meine Bedenken wurden jetzt in gewissem Grade durch einige Tatsachen, welche von mir bei der Untersuchung des Bornylens von Tschugaeff beobachtet wurden, bestätigt.

Zur Darstellung des Bornylens diente uns l-Borneol der Firma Schimmel u. Co. vom Schmelzp. 206°—207°;

$$(\alpha)_D = -37^\circ\ 44'.$$

Der Xanthogenester, dargestellt nach dem Verfahren von Tschugaeff, schmolz bei 57° und hatte das Drehungsvermögen $(\alpha)_D = -36^\circ\ 77'$.

Das von Tschugaeff beschriebene Xanthogenat, wahrscheinlich auch aus l-Borneol dargestellt, hatte folgende Eigenschaften: Schmelzp. 55°;

$$(\alpha)_D = -37^\circ\ 84'; \quad 57^\circ\ (\alpha)_D = -38^\circ.$$

Das von uns beim Zerlegen des Xanthogenats erhaltene Rohbornylen schmolz bei 102°—103°, nach dem Umkristallisieren aus Alkohol-Äther bei 101°—102°, nach vierstündigem Trocknen zwischen Tonplatten schmolz es bei 101°—101,5°, siedete bei 149°—149,5° und hatte in Toluollösung das Drehungsvermögen $(\alpha)_D = +10,\ 91^\circ$.

Das von Tschugaeff[1]) bereitete Bornylen schmolz bei 103°—104°, siedete bei 149° und hatte das Drehungsvermögen

[1]) Journal d. russ. phys.-chem. Ges. 32, 360, 655 (1900).

$(\alpha)_D = +13,77^0$; das von Wagner und Bryckner[1]) dargestellte schmolz bei 97,5°—98°, siedete bei 149°—150°.

Die Konstitution dieses Kohlenwasserstoffs, ganz bestimmt und richtig von Tschugaeff vorausgesagt, wurde in der Folge von Wagner und Bryckner bestätigt. Dieser Kohlenwasserstoff mußte, weil er eine Doppelbindung zwischen den sekundären Kohlenstoffatomen hatte, nicht nach meiner Methode[2]) Ester geben. Bei der Prüfung dieser Folgerung zeigte sich aber, daß er doch eine gewisse Menge Essigester gibt. Diese unerwartete Tatsache prüfte ich noch durch ein anderes Verfahren und erhielt dabei durchaus übereinstimmende Ergebnisse. Zu diesem Zweck führte ich das Bornylen durch Sättigen einer Petroläther lösung mit trocknem Chlorwasserstoff in die Chlorwasserstoffverbindung über. Das erhaltene Chlorid mit Kampfergeruch hatte den Schmelzp. 123°—125°, $[\alpha]_D = +18^0\ 22'$ [½ dcm]; nach dem Umkristallisieren aus Petroläther gab es zwei verschiedene Krystalle, die einen vom Schmelzp. 120° bis 122°, die anderen 123°—124°.[3]) Seiner Kristallform nach ist der letzte Anteil durchaus dem Chlorwasserstoffpinen ähnlich (Schmelzp. 126°), aber mit geringerem Chlorgehalt, da die Chlorbestimmung in dem erhaltenen Chlorwasserstoffbornylen folgendes ergab:

0,1985 g Substanz gaben 0,1351 g AgCl.

	Berechnet für $C_{10}H_{17}Cl$:	Gefunden:
Cl	20,55	15,82 %

Zum weiteren Vergleich dieser Chloride mit Chlorwasserstoffpinen wurde durch Parallel-Versuche ihr Verhalten gegen Wasser bei gewöhnlicher Temperatur nach Riban[4]) geprüft. Das Chlorwasserstoffpinen[5]) verändert sich unter diesen Bedingungen nicht, weder nach 24 Stunden, noch nach 100 Stunden, die Chlorwasserstoffverbindung des Bornylens spaltete aber nach 24 Stunden ein solches Quantum Chlorwasserstoff ab,

[1]) Ber. **33**, 2121 (1900).

[2]) Dies. Journ. [2] **65**, 201 (1902).

[3]) Es können physikalisch- oder chemisch-isomere Chloride sein.

[4]) Ann. chim. phys. [5] **6**, 5, 215, 353, 473.

[5]) Butlerow (Chem. Centralbl. **1856**, 407) erwärmte mit Wasser bei 170°.

welches 26 % des benutzten Chlorids entsprach, nach 100 Stunden aber 28,5 %. Das zurückgebliebene Chlorid ergab beim drittmaligen Bearbeiten mit Wasser im Verlauf von 136 Stunden 7,8 % Zerlegungsprodukt, und das Zurückgebliebene hatte den Schmelzp. 125°—127°. Die Chlorbestimmung in demselben gab folgendes:

0,200 g Substanz gaben 0,0316 g AgCl.

	Berechnet für $C_{10}H_{17}Cl$:	Gefunden:
Cl	20,57	15,68 %.

Daraus schließe ich, daß das Chlorwasserstoffbornylen, obgleich es seinem Schmelzpunkte nach dem künstlichen Kampfer nahe kommt, sich scharf von ihm durch sein Verhalten zum Wasser unterscheidet.

Da das Bornylen in Petroläther lösung beim Bearbeiten mit Chlorwasserstoff nicht ganz in Reaktion tritt, so wurden die Chlorwasserstoffadditionsversuche in Eisessigsäurelösungen ausgeführt. Das dabei erhaltene Rohprodukt hat nach dem Umkristallisieren aus Alkohol den Schmelzp. 102°—104°.

Bei der Chlorbestimmung gefunden: 20,45 % Cl.

Zur Nachprüfung meiner früher ausgesprochenen Voraussetzung über die mögliche Umwandlung des Bornylens zu Camphen durch Alkalien wurde der beschriebene Kohlenwasserstoff mit alkoholischer Kalilauge auf 160° im Verlauf von 10 Stunden erwärmt. Nach dieser Bearbeitung hatte der erhaltene Kohlenwasserstoff die Siedetemperatur 149°—151°, Schmelzp. 100°—102°, Drehungsvermögen $(\alpha)_D = +8,77°$.

Wenn diese Ergebnisse auch keine bestimmte Antwort auf die ausgesprochene Voraussetzung geben, so weisen sie doch auf Veränderungen des Bornylens hin, wie es scheint auf eine teilweise Umwandlung zu Camphen; übrigens bedarf dieses noch einer weiteren Nachprüfung.

In jedem Fall sprechen die folgenden Tatsachen dafür, daß das Bornylen, bereitet nach dem Verfahren von Tschugaeff, nicht aus einem Kohlenwasserstoff, sondern aus einem Gemenge von Bornylen mit Isobornylen (Camphen) besteht:

Beim Bearbeiten mit Chlorwasserstoff addiert ein Teil des Kohlenwasserstoffs entweder denselben gar nicht oder

sehr schwierig. Die Chlorwasserstoffverbindung, welche sich dabei bildet, scheint gleichfalls aus einem Chloridgemenge zu bestehen, mit ungleichem Verhalten zum Wasser, dann ist das Produkt, welches in der Essigsäurelösung erhalten wird, ein anderes, als das in der Petrolätherlösung. Die Gegenwart des letzteren konnte vor allen Dingen von einem Isoborneolgehalt im angewandten Borneol abhängen. Da aber Tschugaeff[1]) behauptet, daß das Isoborneol, welches im Borneol enthalten ist, entweder kein Xanthogenat oder nur ein flüssiges zersetzliches gibt, so muß diese Folgerung, bis sie nicht kontrolliert ist, wegfallen.

Es bleibt daher nur anzunehmen, daß das Bornylen sich entweder bei der Destillation über metallischem Natrium isomerisiert, oder es wird hierbei ein Gemenge zweier Kohlenwasserstoffe aus dem dargestellten Xanthogenat erhalten. Diese Schlüsse werden jetzt einer weiteren eingehenden Untersuchung unterzogen. Herrn Skworzow, welcher mir bei der Bereitung des Untersuchungsmaterials behilflich war, spreche ich an dieser Stelle meinen Dank aus.

Dorpat, 1./14. Januar 1903.

---

[1]) Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. 32, 655 (1900).

Über Dithiokarbamate sekundärer aromatischer Basen;

von

Gustav Heller.

(Mitteilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.)

Vor einiger Zeit haben Gustav Heller und Wilhelm Bauer[1]) gezeigt, daß die wäßrigen Lösungen von Ammoniaksalzen der Dithiokarbamate primärer aromatischer Basen durch Entschwefeln mit Bleikarbonat neben Senfölen Monoarylthioharnstoffe liefern.

Es ergab sich dann, daß auch sekundäre aromatische Basen mit Schwefelkohlenstoff und wäßrigem Ammoniak zu analogen Additionsprodukten von der Formel $R.R_1.N.CSS.NH_4$ zusammentreten. Da diese Beobachtung inzwischen auch von M. Delépine[2]) gemacht worden ist, beschränke ich mich darauf, meine Versuche nur insoweit anzuführen, als sie die bereits vorhandenen Angaben ergänzen können.

Die Reaktion ist nicht so allgemein durchführbar, wie bei primären aromatischen Basen, tritt vielmehr nur dann ein, wenn außer dem aromatischen Rest ein aliphatischer als zweiter Substituent vorhanden ist. Die Addition geht leicht von statten bei Methyl- und Äthylanilin, etwas langsamer beim Benzylanilin, dagegen nicht mehr beim Diphenylamin.

Die wäßrigen Lösungen der Ammoniumsalze sind bei weitem unbeständiger, als die der Dithiokarbamate primärer aromatischer Basen und sie zerfallen schon bei gewöhnlicher Temperatur, schneller beim Erhitzen (vgl. M. Delépine a. a. O.) in die Komponenten, indem sich anscheinend ein Gleichgewichtszustand einstellt nach dem Schema

$$\begin{array}{l} R \\ R_1 \end{array}\!\!>\!NH \qquad \begin{array}{l} NH_3 \longrightarrow \\ CS_2 \longleftarrow \end{array} \qquad \begin{array}{l} R \\ R_1 \end{array}\!\!>\!N.CSS.NH_4.$$

Ein partieller Zerfall der Lösung der Additionsprodukte in anderer Richtung konnte nicht mit Sicherheit beobachtet

[1]) Dies. Journ. [2] 65, 365. [2]) Bull. soc. chim. 27, 807.

werden. Der eigentliche Zweck der Versuche, eine Entschweflung der wäßrigen Lösung durchzuführen, war somit nicht verfolgbar.

Ferner war das Resultat ein negatives, als das Gemenge von beispielsweise Äthylanilin, Schwefelkohlenstoff und Ammoniak längere Zeit stehen blieb. Während unter diesen Bedingungen die Dithiokarbamate der primären Basen sich allmählich in Diarylthioharnstoffe umwandeln, geht das zuerst abgeschiedene äthylphenyldithiokarbaminsaure Ammoniak im Laufe von einigen Wochen allmählich wieder in Lösung. Läßt man jetzt noch einige Zeit stehen, so zeigt die Flüssigkeit, welche wieder zwei Schichten bildet, beim Lüften des Korkes starken Druck und riecht intensiv nach Schwefelwasserstoff. Außer Äthylanilin, Ammoniak und etwas Schwefel konnte in der Flüssigkeit nach wiederholter Kontrolle nichts nachgewiesen werden.

Experimenteller Teil.

(Mitbearbeitet von **Friedrich Michel**.)

Methylphenyldithiokarbaminsaures Ammoniak. Aus 6 g Methylanilin, 4,1 g Schwefelkohlenstoff und 3,8 g konzentriertem Ammoniak wurden nach einigen Stunden 2,35 g Salz erhalten.

Der Äthylester scheidet sich beim Zusammengeben obiger Verbindung mit Alkohol und Jodäthyl, wobei zunächst Lösung erfolgt, nach einiger Zeit in blättrigen Kristallen oder Prismen ab. Schmelzp. 94,5°—95,5°.

0,1734 g über H_2SO_4 getrockneter Substanz ergaben, mit CuO verbrannt, 10,3 ccm N bei 17,5° und 751 mm.

Berechnet für $C_{10}H_{13}NS_2$:	Gefunden:
N = 14 = 6,64	6,79 %.

Äthylphenyldithiokarbaminsaures Ammoniak. Das Salz ließ sich bei schnellem Arbeiten aus 40° warmem Wasser umkristallisieren und schied sich beim Abkühlen in silberglänzenden Blättchen ab. Schmelzp. 110°.

0,110 g über H_2SO_4 getrockneter Substanz ergaben 12,75 ccm N bei 18° und 733 mm.

0,1805 g über H_2SO_4 getrockneter Substanz ergaben 0,3988 g $BaSO_4$, welche entsprechen 0,0549 g S.

Berechnet für $C_9H_{14}N_2S_2$:		Gefunden:
N_2	= 28 = 13,08	12,9 %
S	= 32 = 29,9	30,8 „.

Versetzt man die eiskalte Lösung des Salzes mit Säuren, so fällt die freie Äthylphenyldithiokarbaminsäure in feinen Nadeln aus, welche schon bei Zimmertemperatur schmelzen und in die Base und Schwefelkohlenstoff zerfallen. Die Phenyldithiokarbaminsäure ist im Gegensatz hierzu auch bei 0° nicht existenzfähig, sondern spaltet sich sofort.

Der Methylester ist leicht löslich in Äther, Chloroform, Ligroin und kristallisiert aus Alkohol auf Zusatz von Wasser in Nadeln vom Schmelzp. 52°—53°.

0,1985 g über H_2SO_4 getrockneter Substanz ergaben, mit CuO verbrannt, 12,3 ccm N bei 22,5° und 742 mm.

0,1795 g über H_2SO_4 getrockneter Substanz ergaben 0,4037 g $BaSO_4$, welche entsprechen 0,0554 g S.

Berechnet für $C_{10}H_{13}NS_2$:		Gefunden:
N	= 14 = 6,64	6,81 %
S_2	= 64 = 30,33	30,45 „.

Phenylbenzyldithiokarbaminsaures Ammoniak. Die Kristallisation erfolgt etwas langsamer, als in den beiden vorhergehenden Fällen beim Vermischen von molekularen Mengen geschmolzenen Benzylanilins, Schwefelkohlenstoffs und wäßrigen Ammoniaks. Die Verbindung läßt sich aus mäßig warmem Wasser umkristallisieren und schmilzt bei 92,5°—93°.

0,1902 g über H_2SO_4 getrockneter Substanz ergaben, mit CuO verbrannt, 17,4 ccm N bei 18° und 753 mm.

Berechnet für $C_{14}H_{16}N_2S_2$:		Gefunden:
N_2	= 28 = 10,14	10,47 %.

Beim Zusammengeben von Diphenylamin, Schwefelkohlenstoff und wäßrigem Ammoniak konnte eine Reaktion nicht beobachtet werden.

Zusammenfassung. Die Lösungen der dithiokarbaminsauren Ammoniaksalze primärer aromatischer Basen zersetzen sich

beim Stehen oder Erhitzen im Diarylthioharnstoffe,

gehen beim Entschwefeln mit Bleikarbonat in Senföle und Monoarylthioharnstoffe über.

Die Lösungen der dithiokarbaminsauren Ammoniaksalze sekundärer aromatischer Basen zerfallen wieder in die Komponenten.

V. Internationaler Kongreß für angewandte Chemie. Berlin 1903, 2.—8. Juni.

(Bureau: Charlottenburg, Marchstraße 21.)

Die Einladungsschreiben zur Teilnahme an dem V. Internationalen Kongreß für angewandte Chemie, welchem von wissenschaftlichen und industriellen Kreisen ein lebhaftes Interesse entgegengebracht wird, kommen nunmehr zur Versendung. Der offiziellen Einladung, welche in den Sprachen deutsch, französisch und englisch abgefaßt ist, liegt eine Brochüre bei, welche alle wissenswerten Mitteilungen für die Kongressteilnehmer enthält. Mit Ausnahme der Mitgliederlisten der verschiedenen beim Kongresse vertretenen Comités sind auch alle in der Brochüre enthaltenen Angaben in drei Sprachen verfaßt.

Die Brochüre enthält ein dreisprachiges Anmeldeformular, die geschäftlichen Mitteilungen des Bureaus, eine allgemeine Tagesordnung des Kongresses, Mitteilungen des Ortsausschusses über festliche Veranstaltungen und Verkehrserleichterungen. Daran schließen sich Bemerkungen über die Ziele dieser Internationalen Kongresse sowie ein Reglement des Kongresses. Es folgen dann die Listen der Comités:

1. die permanente Kongreß-Kommission, welche sich aus den Präsidenten der bisherigen vier Kongresse unter dem Vorsitze des Präsidenten des Berliner Organisations-Comités, Herrn Geheimen Regierungsrates Prof. Dr. Otto N. Witt, zusammengesetzt,

2. das Organisations-Comité des V. Kongresses, welches sich aus hervorragenden Vertretern der deutschen Wissenschaft und Industrie zusammensetzt,

3. das deutsche Haupt-Comité, dem zahlreiche Vertreter der Behörden des Reiches, der Bundesstaaten, der Staats- und städtischen Behörden sowie Großindustrielle angehören,

4. die internationale Analysen-Kommission, in welcher sich bedeutende Chemiker aller Kulturstaaten befinden,

5. die auswärtigen Organisations-Comités, welche sich in den wichtigeren Kulturländeren zur Vorbereitung des Kongresses gebildet haben,

6. der Ortsauschuß und

7. das Damencomité.

Den Abschluß bilden die vorläufigen Arbeitsprogramme der elf Sektionen des Kongresses mit ihren Präsidenten, Sekretären und Mitgliederlisten. Eine große Anzahl internationaler Fragen und interessanter Vorträge steht bereits auf der Tagesordnung, und es ist zu erwarten, daß der V. Internationale Kongreß, welcher im Reichstagsgebäude zu Berlin tagen wird, sowohl in Hinsicht auf seine wissenschaftliche Bedeutung, als auch bezüglich der geselligen Veranstaltungen sich würdig an seine Vorgänger anschließen wird.

Untersuchungen aus dem chemischen Laboratorium von Prof. Alexander Saytzeff zu Kasan.

89. Beitrag zur Kenntnis von Isomerieverhältnissen der Öl-, Elaidin-, Eruka- und Brassidinsäure;

von

Alexius Albitzky.

(Zweite Abhandlung.)

Im 61. Bande dieses Journals[1]) habe ich gezeigt, daß bei nachfolgender Einwirkung von unterchloriger Säure und Ätzkali auf Öl-, Elaidin-, Eruka- und Brassidinsäure Dioxysäuren erhalten werden, jedoch nicht jene, die aus der betreffenden ungesättigten Säure bei ihrer Oxydation durch Kaliumpermanganat resultieren, sondern aus einer anderen stereoisomeren Reihe. So erhält man aus Ölsäure Dioxystearinsäure vom Schmelzp. 99,5°, aber nicht die vom Schmelzp. 136,5°, wie zu erwarten gewesen wäre u. s. w.

Bei weiteren Untersuchungen in dieser Richtung ergab sich, daß genannte Reaktion nicht die einzige ist, bei der vom Gesichtspunkt der geometrischen Isomerie anormale Produkte erhalten werden, sondern daß man auch bei anderen Reaktionen aus einer gegebenen ungesättigten Säure nach Wunsch die eine oder andere Dioxysäure erhalten kann, daß man eine fertige Dioxysäure in eine andere überführen kann, die ihr stereoisomer ist, und schließlich daß man von einer Dioxysäure zu einer ungesättigten der anderen stereoisomeren Reihe übergehen kann.

Aus Versuchsresultaten kann geschlossen werden, daß es nicht immer möglich ist, aus der Konfiguration des Ausgangsproduktes die Konfiguration des erhaltenen Produktes zu folgern, da, wie im gegebenen speziellen Falle, auch die Bedingungen, unter denen die Reaktion vorgenommen wird,

[1]) Seite 65—94.

Bedeutung gewinnen, z. B. ob die Lösung sauer oder alkalisch ist. Diesen Gedanken eines Einflusses der Art des Reagens auf die Natur des resultierenden Produktes (im Sinne der Stereoisomerie) sprach ich in einer vorläufigen Mitteilung[1]) aus, und er findet Unterstützung in folgenden Worten des bekannten amerikanischen Chemikers Arthur Michael: „Solche unlösbare Widersprüche haben ihren Grund hauptsächlich darin, daß der stereochemische Verlauf beim Übergang von ungesättigten zu gesättigteren Körpern, sowie bei den umgekehrten Prozessen von den in Tätigkeit tretenden chemischen Kräften abhängt, und daher nicht nur eine Funktion der im Moleküle vorhandenen Atome, sondern auch des angreifenden Reagens ist.“[2])

Da schon gefunden worden ist, daß unter gewissen Bedingungen die Möglichkeit eintritt, aus einer ungesättigten Verbindung eine gesättigte zu erhalten, die als anormales Produkt der Reaktion auftritt, so war es interessant, zu untersuchen, ob und unter welchen Bedingungen man von einer gesättigten Verbindung, im gegebenen Falle einer Dioxysäure, zu einer ungesättigten Säure übergehen kann, und zwar so, daß letztere auch als anormales Produkt der Reaktion erscheine, d. h. daß sie zur anderen stereoisomeren Reihe gehöre. Außerdem war es interessant zu erfahren, ob die Umwandlung einer Dioxysäure in ihr Stereoisomeres möglich ist, ähnlich den Fällen, wo man eine ungesättigte Säure in ihre stereoisomere überführen kann.

Umwandlung der Dioxystearinsäure vom Schmelzpunkt 136,5° in die Elaidinsäure.

Zur Lösung der ersten Frage wurden Versuche der Umwandlung einer Dioxystearinsäure in Dibromstearinsäure mit Hilfe von HBr unternommen:

$$C_{17}H_{33}(OH)_2COHO + 2HBr = C_{17}H_{33}Br_2COHO + 2H_2O.$$

Dem Bromprodukt wurde sodann das Brom entzogen.

Versuch I. 10 g einer Dioxystearinsäure vom Schmelzpunkt 133°—135°, zu feinstem Pulver zerrieben, wurden in

---

[1]) Ber. 33, 2910 (1900). [2]) Das. 34, 3646 (1901).

einen Kolben, mit ein wenig Wasser angerührt, mit gasförmigem Bromwasserstoff unter Kühlung mit Eiswasser und öfterem Umschwenken des Kolbens gesättigt. Bromwasserstoff wurde aus Bromkalium und Schwefelsäure gewonnen (1 T. H_2O und 3 T. H_2SO_4); behufs Reinigung wurde er durch eine leere, mit Eiswasser gekühlte Drechselsche Flasche geleitet, in der die Wasserdämpfe sich kondensierten, wonach er noch durch eine mit rotem Phosphor und Glasscherben gefüllte U-förmige Röhre geführt wurde. Beim Sättigen mit Bromwasserstoff verwandelte sich die Dioxystearinsäure allmählich in eine dicke, zähflüssige, braunrote, ölige Flüssigkeit, in der sehr wenig Stückchen Dioxystearinsäure enthalten waren, welche bis zum nächsten Tage auch fast alle verschwanden. Nachher wurde der Kolben eine Zeitlang auf dem Wasserbade erwärmt. Schließlich wurde nach dem Erwärmen in den Kolben Wasser hinzugesetzt, und das Bromprodukt mit Äther ausgezogen.

Analyse dieses Bromürs:

0,258 g Substanz gaben 0,223 g AgBr.

	Berechnet für $C_{18}H_{34}Br_2O_2$:	Gefunden:
Br	36,16	36,78 %.

Um das Brom zu entfernen, wurde das Bromür in absolutem Alkohol gelöst, diesem Zinkspäne und Salzsäure hinzugefügt; die Reaktion wurde anfangs bei gewöhnlicher Temperatur, später auf dem Wasserbade ausgeführt. Nach Beendigung der Reaktion wurde die Flüssigkeit abfiltriert, der Alkohol abdestilliert, und der Rückstand mit Wasser ausgekocht. Die abgeschiedene ölige Schicht erstarrte beim Erkalten. Um die bei dieser Reaktion möglicherweise entstandenen Äthylester zu zerlegen, wurde das Produkt mit Ätzkali verseift. Die durch HCl ausgeschiedenen Säuren, 7 g an Gewicht, schmolzen bei 53°—83° und erstarrten bei 42°—40°. Durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Alkohol und Äther gelang es zwei Fraktionen auszuscheiden, die bestimmte Schmelzpunkte besaßen: die eine bei 130°—131° (Erstarrungsp. 121°—116°), die andere bei 44°—45° (Erstarrungsp. 41°—40°) schmelzend. Die erste Fraktion vom Schmelzp. 130°—131° ist unveränderte Dioxystearinsäure, die als Beimischung beim Bromür vorhanden war; wenn trotzdem die Bestimmung des Broms ein befriedigendes

Resultat ergab, so kann das dadurch erklärt werden, daß die Bromwasserstoffsäure aus dem Bromür nicht vollständig ausgewaschen war. Die Fraktion vom Schmelzp. 44°—45° erinnerte in ihrem Aussehen — beim Umkrystallisieren aus Äther Blättchen — an Elaidinsäure. Um solches zu beweisen, wurde aus dieser Fraktion ein Dibromid dargestellt, zu welchem Zwecke zur Benzollösung der Säure beim Erkalten tropfenweise eine Benzollösung von Brom, bis zum Entstehen der beständigen Färbung, hinzugesetzt wurde. Nach Abdampfen des Benzols und Umkristallisieren aus Äther schmolz das Dibromid bei 26°—28° und erstarrte bei 14°—12°. Das Dibromid der Elaidinsäure schmilzt bei 27°.

0,302 g Substanz gaben 0,256 g AgBr.

	Berechnet für $C_{18}H_{34}Br_2O_2$:	Gefunden:
Br	36,16	36,07 %.

Die Tatsache der Bildung von Elaidinsäure veranlaßte eine genauere Untersuchung dieser Reaktion, um zu bestimmen, ob hier eine volle Umlagerung der Dioxystearinsäure bei Entstehung des Dibromids stattfindet, oder ob solche nur in einem Teile derselben vor sich geht und infolge dessen zu erwarten wäre, daß unter anderen Produkten der Reaktion auch ein normales, d. h. Ölsäure sich findet.

Zu diesem Zwecke wurde derselbe Versuch einer Umwandlung der Dioxystearinsäure in Dibromstearinsäure, nur in größerem Maßstabe, wiederholt.

Versuch II. Alle Operationen wurden genau ebenso ausgeführt mit 57 g einer Dioxystearinsäure, wie im Versuch I. Infolge länger fortgesetzter Sättigung mit Bromwasserstoff und länger anhaltendem Erwärmen auf dem Wasserbade, zwecks Erzielung eines gleichartigen Produktes, nahm dasselbe eine fast schwarzbraune Färbung an und wurde bedeutend dickflüssiger als bei Versuch I.

0,2555 g Substanz gaben 0,1685 g AgBr.

	Berechnet für		Gefunden:
	$C_{18}H_{34}Br_2O_2$:	$C_{18}H_{34}(OH)BrO_2$:	
Br	36,16	21,08	28,06 %.

Die Analyse zeigt, daß das hierbei resultierte Dibromid nicht rein ist; dieses kann entweder durch Anwesenheit von

nicht umgewandelter Dioxystearinsäure erklärt werden, welche, ungeachtet ihrer fast gänzlichen Unlöslichkeit in Äther, bei Anwesenheit des Dibromids in Lösung übergegangen war, oder durch Beimischung von Bromoxystearinsäure, welche das Produkt einer nicht vollständigen Substitution der Hydroxyle der Dioxystearinsäure durch Brom vorstellt. Allem Anschein nach wirken hier beide Ursachen, wie aus der Untersuchung der Produkte nach Abspaltung des Broms hervorgeht. Diese Reaktion wurde ebenso ausgeführt, wie im ersten Versuche; das erhaltene Produkt wurde mit KOH verseift, die durch HCl ausgeschiedenen Säuren in Äther gelöst, wobei gegen 7 g in Äther unlöslichen Rückstandes resultierte, welcher, nach seinem Schmelzpunkt zu urteilen, Dioxystearinsäure war.

Da die nach Verdunsten des Äthers rückständigen Säuren Brom enthielten, so wurde ein Teil des Rückstandes bei 100° getrocknet und darin Brom bestimmt.

0,257 g gaben 0,0235 g AgBr, daher Br = 3,89 %.

Infolge dieses Umstandes wurde der ganze Rückstand in Alkohol gelöst und von neuem einer Behandlung mit Zinkspänen und Salzsäure unterworfen. Die ausgeschiedenen Säuren wurden nach Verseifen mehrmals aus Petroleumäther, Alkohol und Äther umkristallisiert. Die resultierenden Fraktionen wurden schließlich nach ihren Schmelzpunkten in folgende 5 Gruppen eingeteilt.

A) Fraktion vom Schmelzp. 128°—130°, ist Dioxystearinsäure, die der Wirkung des Bromwasserstoffs entgangen war.

B) Fraktion vom Schmelzp. 98°—99°, Erstarrungspunkt 92°—89°, und ihr nahestehend: 1. Schmelzpunkt 94°—99°; 2. Schmelzp. 93°—97° und 3. Schmelzp. 93°—94°.

Die Schmelzpunkte der verschiedenen Fraktionen dieser Gruppe weisen auf eine Dioxystearinsäure hin, die der Elaidinsäure entspricht. Ihre Entstehung kann leicht erklärt werden durch die Einwirkung von KOH (bei zweimaligem Verseifen) auf Bromoxystearinsäure.

C) Fraktionen: 1. vom Schmelzpunkt 71°—77°; 2. vom Schmelzp. 70°—74°, und 3. vom Schmelzp. 69°—71° resultierten in verhältnismäßig nicht großer Quantität.

D) Fraktionen vom Schmelzp. 44°—45°, Erstarrungsp.

41°—39° und ihr nahestehend: 1. vom Schmelzp. 41°—43°; 2. vom Schmelzp. 40°—43° und 3. vom Schmelzp. 35°—41°. Alle diese Fraktionen stellen mehr oder weniger reine Elaidinsäure vor. Daß dieses der Fall ist, läßt sich aus der Untersuchung der Fraktion im ersten Versuche vom ähnlichen Schmelzpunkt ersehen.

E) 13 g nicht kristallinischer Rückstände, welche unter anderem Ölsäure enthalten. Ihre Anwesenheit ließ sich durch Oxydation der Rückstände mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung nachweisen. Das Produkt, das nach der Oxydation, aus Alkohol umkristallisiert, gewonnen wurde, schmolz bei 110°—114° und erstarrte bei 104°—107°. Aus ihm, nach Umkristallisieren aus Äther, konnte eine Fraktion vom Schmelzpunkt 128°—130,5°, Erstarrungsp. 122°—116° ausgeschieden werden. Der letztangeführte Schmelzpunkt deutet auf Dioxystearinsäure hin.

Die zwei oben beschriebenen Versuche zeigen, daß bei der Einwirkung von Bromwasserstoff auf Dioxystearinsäure nicht allein eine Substitution der Hydroxyle durch Brom vor sich geht, sondern daß hierbei ein Teil der anfänglichen Dioxysäure eine Umlagerung in ihre Stereoisomere erfährt, infolge dessen auch zwei Dibromide resultieren, die der Öl- und Elaidinsäure entsprechen und aus denen durch Einwirkung von Zn und HCl genannte Säuren sich bilden. Die Umlagerung geht während der Bildung des Dibromids vor sich und nicht während der Umwandlung desselben in eine ungesättigte Säure. Aus den Arbeiten von Burg[1]), Otto[2]) und Holt ist bekannt, daß durch Einwirkung von regenerierenden Substanzen auf die Dibromide der Elaidin-, Eruka- und Brassidinsäure wiederum dieselben Säuren resultieren.

Umwandlung der Dioxysäuren in ihre Stereoisomere.

Nachdem die Möglichkeit der Umwandlung der Dioxystearinsäure durch Einwirkung von Bromwasserstoff in die ungesättigte Säure der anderen stereoisomeren Reihe bewiesen

---

[1]) Zeitschr. Chem. 1864, S. 718.
[2]) Ann. Chem. 135, 225.
[3]) Ber. 24, 4120 (1891).

worden war, war es von Interesse, eine gegebene Dioxysäure direkt, ohne sie durch die ungesättigte Säure zu führen, in die andere, ihr stereoisomere umzuwandeln. Auf die Möglichkeit einer solchen Umwandlung und den Weg, auf welchem dieses bewerkstelligt werden kann, wies im zweiten beschriebenen Versuche die Bildung einer Fraktion vom Schmelzpunkt 98°—99° hin; zu diesem Zwecke muß nur ein Hydroxyl durch Brom substituiert werden, später aber wird statt dessen wieder ein Hydroxyl eingeführt.

Die Reaktion wurde folgendermaßen ausgeführt.

Zu einer Dioxystearinsäure vom Schmelzp. 133°—135° wurde eine viermal so große Menge Eisessig zugesetzt, und die Mischung bis zum Lösen der Dioxystearinsäure mit Bromwasserstoffgas gesättigt. Am anderen Tage wurde das Reaktionsprodukt durch Wasser zerlegt, das ausgeschiedene Öl durch Filtrieren durch ein nasses Filter von der wäßrigen Flüssigkeit getrennt und mit Wasser ausgewaschen. Das Öl wurde vom Filter durch Äther entfernt. Die Brombestimmung in der öligen Substanz, welche bei langem Stehen im Exsikkator nicht kristallinisch wurde, nachdem sie bei 100° getrocknet war, ergab folgendes:

1. 0,39 g gaben 0,1755 g AgBr.
2. 0,298 g gaben 0,131 g AgBr.

Ber. für $C_{18}H_{34}Br(C_2H_3O)O_2$:		Gefunden:	
		1.	2.
Br	18,97	19,16	18,71 %.

Das Resultat der Analyse zeigt, daß bei der beschriebenen Reaktion eine Substitution eines Hydroxyls durch Brom eingetreten ist, das Wasserstoffatom des anderen aber durch Acetyl ersetzt worden ist; d. h. es hat sich der Acetylester der Bromoxystearinsäure gebildet.

Mit dem erhaltenen Ester wurden folgende Versuche vorgenommen.

5 g des Äthers wurden in einer Porzellanschale mit 5 g starker, wäßriger Lösung von KOH behandelt; das Gemisch wurde unter beständigem Umrühren mit einem Glasstabe auf dem Sandbade solange erwärmt, bis es fast trocken wurde, wonach es in einer Röhre 8 Stunden lang auf 180° erhitzt wurde. Nach dem Erhitzen wurde der Inhalt der Röhre in eine Schale ge-

bracht, in Wasser gelöst und durch Salzsäure zerlegt. Die ausgeschiedenen Säuren wurden daraufhin aus Alkohol umkristallisiert. Die erste Fraktion aus Alkohol, umkristallisiert aus Aether, ergab folgende Fraktionen: 1. vom Schmelzpunkt 95°—97°, Erstarrungsp. 86°—85° (mehr als ein Gramm); und 2. Schmelzp. 93°—96°, Erstarrungsp. 83°—81°.

Dieser Versuch wurde unter denselben Bedingungen wiederholt. Die erste Fraktion aus Alkohol, umkristallisiert aus Äther, gab zwei Fraktionen: 1. Schmelzp. 94°—97°, Erstarrungsp. 82°—79° und 2. Schmelzp. 92°—93°, Erstarrungspunkt 83°—81°.

Die Fraktion vom Schmelzp. 95°—97° ergab bei der Analyse:

0,1125 g Substanz gaben 0,283 g CO_2 und 0,117 g H_2O.

	Berechnet für $C_{18}H_{36}O_4$:	Gefunden:
C	68,27	68,61 %
H	11,49	11,66 „.

Aus den Resultaten der Analyse und den Schmelzpunkten ist zu ersehen, daß die erzielte Substanz Dioxystearinsäure ist; folglich hat sich die anfangs zur Reaktion verwendete Dioxystearinsäure in ihr Stereoisomeres verwandelt. Diese Verwandlung ist während der Bildung des Acetylderivates vor sich gegangen, nicht infolge der Wirkung von KOH beim Erwärmen; dieses geht aus dem nachfolgenden Versuche der Umwandlung des Monobromoxystearinsäureesters in Dioxystearinsäure hervor; der Versuch wurde unter anderen Bedingungen ausgeführt.

Es ist von mir gezeigt worden[1]), daß bei Einwirkung von Ätzbaryt auf Chloroxystearinsäure (das Produkt der Addition von HClO zur Elaidinsäure) eine Glycidsäure erhalten wird, die beim Erwärmen mit Wasser, welches mit Schwefelsäure angesäuert war, Dioxystearinsäure gibt. Eben dieser Weg wurde zur Umwandlung des Essigesters der Monobromoxystearinsäure verwendet.

Für die Reaktion wurden 10 g Esters im Alkohol gelöst, zur Lösung 15 g in möglichst geringer Menge Wasser gelösten Ätzbaryts zugesetzt, und das Ganze zum Verseifen 6 Stunden lang auf dem Wasserbade erwärmt. Nach Abdampfen des

[1]) Dies. Journ. [2] 61, 89.

Alkohols wurden die Barytsalze durch Kochen mit HCl zerlegt und die ausgeschiedenen Säuren aus Alkohol umkrystallisiert. Die Krystallisation aus Alkohol ergab 7 g; da die erzielte Säure Mineralsalze enthielt, so wurde sie zwecks Reinigung in Eisessig gelöst und aus der Lösung durch Wasser niedergeschlagen. Die abfiltrierte, gewaschene und durch Abpressen zwischen Fließpapier getrocknete Glycidsäure wurde aus Äther umkrystallisiert, wobei folgende Fraktionen resultierten: 1. vom Schmelzp. 54°—55°, Erstarrungsp. 40°, ohne Gehalt an Brom und 2. vom Schmelzp. 49°—52°, Erstarrungspunkt 29°—27° mit Spuren von Brom.

Die Fraktion vom Schmelzp. 54°—55° wurde mit Wasser, das durch einige Tropfen Schwefelsäure angesäuert war, in einer zugeschmolzenen Glasröhre 7 Stunden lang auf 160° erhitzt und dann aus Alkohol umkristallisiert. Die ausgeschiedene Fraktion ergab beim Umkristallisieren aus Äther eine Fraktion vom Schmelzp. 96°—98°, Erstarrungsp. 83°—82°. Die alkoholische und ätherische Mutterlauge wurden nach Entfernung der Lösungsmittel mit wäßriger Ätzkalilösung gekocht. Nach der Zerlegung mittels HCl und Umkristallisieren aus Alkohol wurde noch wenig Dioxystearinsäure gewonnen, die, nachdem sie auf dem Filter mit Äther ausgewaschen war, bei 95°—97° schmolz und bei 85°—83° erstarrte.

Die Fraktion vom Schmelzp. 49°—52° wurde mit starker wäßriger Kalilauge bearbeitet, das Gemisch getrocknet und in zugeschmolzener Glasröhre 7 Stunden lang auf 160° erhitzt. Die auf gewöhnlichem Wege ausgeschiedene Säure schmolz, nachdem sie aus Alkohol und Äther umkristallisiert worden war, bei 95°—97° und erstarrte bei 85°—83°.

Auf ähnlichem Wege, d. h. dem des Durchganges durch den Essigester der Bromoxybehensäure, wurde Dioxybehensäure vom Schmelzp. 99° in ihr Stereoisomeres verwandelt.

Zur Bereitung des Esters wurde Dioxybehensäure vom Schmelzp. 96°—99°, gewonnen aus Erukasäure durch Oxydation mit dem Caroschen Reagens, verwendet, die fünffache Menge Eisessig zugesetzt und die Mischung mit Bromwasserstoff gesättigt. Da ein Löslichwerden der Dioxybehensäure nicht zu bemerken war, so wurde nochmals dieselbe Menge

hinzugesetzt, die Mischung von neuem gesättigt und bis zum anderen Tage stehen gelassen. Aber auch am anderen Tage war ein Teil noch ungelöst, daher wurde der Kolben eine Stunde lang auf dem Wasserbade erwärmt, nachher Wasser hinzugesetzt, die ausgeschiedene halbkristallinische Masse abfiltriert, mit Wasser ausgewaschen und schließlich in Äther gelöst. Nach Abdampfen des Äthers verwandelte sich der Rückstand beim Stehenlassen im Exsikkator in eine kristallinische, mit Öl durchtränkte Masse.

Brombestimmung:

0,3765 g Substanz gaben 0,185 g AgBr.

	Ber. für $C_{22}H_{43}Br(C_2H_3O)O_3$:	Gefunden:
Br	16,76	20,81 %.

Infolge der unbefriedigenden Resultate wurde die erzielte Substanz einer Reinigung unterworfen. In der Voraussetzung, daß der gewonnene Ester kristallinisch sei, wurde ein Teil desselben auf eine Tonplatte gestrichen, um ihn von den öligen Substanzen zu befreien.

Die auf diese Art getrocknete Substanz wurde von neuem analysiert:

0,274 g Substanz gaben 0,137 g AgBr.

	Ber. für $C_{22}H_{43}Br(C_2H_3O)O_3$:	Gefunden:
Br	16,76	21,28 %.

Wie aus obigem zu ersehen ist, waren auch hier die Resultate nicht befriedigend.

Der Mißerfolg bei diesem Versuche konnte dem Umstande zugeschrieben werden, daß hierbei eine Erwärmung der Mischung vorgenommen worden war, bei der der Bromwasserstoff auf den entstandenen Bromoxybehensäureester in der Weise eingewirkt hatte, daß dabei die Acetylgruppe verdrängt wurde. Daher wurde ein anderer Versuch unter veränderten Bedingungen unternommen.

Einer Gewichtsmenge von Dioxybehensäure derselben Abkunft vom Schmelzp. 96°—98° wurde eine 10 mal so große Gewichtsmenge von Eisessig zugesetzt, die Mischung leicht, bis zum Lösen der Dioxysäure erwärmt und die kaum warme Mischung mit Bromwasserstoff bis zur starken Dampfentwicklung gesättigt. Die bis zum nächsten Tage erkaltete Lösung

zeigte nur geringen Niederschlag, welcher abfiltriert wurde. Das Filtrat wurde durch Wasser zerlegt, das abgeschiedene Öl abfiltriert, mit Wasser ausgewaschen und durch Äther vom Filter gelöst. Nach Abdampfen des Äthers und Trocknen im Exsikkator wurde ein Öl gewonnen, das verschwindend wenig kristallinische Substanz enthielt; seine Analyse ergab:

0,253 g Substanz gaben 0,09 g AgBr.

	Ber. für $C_{22}H_{42}Br(C_2H_3O)O_3$:	Gefunden:
Br	16,76	15,12 %.

Obgleich die Resultate der Analyse nicht ganz befriedigend waren, so kann doch gesagt werden, daß sich der Essigester gebildet hatte; das Minus an Brom erklärt sich durch die Beimischung jener, in Eisessig nicht löslichen Substanz, die beim Erkalten der Mischung ausgeschieden wurde. Diese Substanz, im Exsikkator getrocknet, wurde auf ihren Gehalt an Brom untersucht.

0,263 g Substanz gaben 0,022 g AgBr.

Daher Br = 3,56 %.

Was diese Substanz war, wurde nicht festgestellt. In keinem Falle kann sie unveränderte Dioxybehensäure sein, da sie leicht in Äther löslich ist (Schmelzp. 73°—74°, Erstarrungspunkt 70°—69°).

Mit dem gewonnenen Essigester der Bromoxybehensäure wurden folgende Versuche vorgenommen.

5 g des Esters wurden mit starker wäßriger Ätzkalilösung behandelt, das Gemisch getrocknet und in zugeschmolzener Glasröhre 6 Stunden lang auf 160° erhitzt. Die nach dem Erhitzen ausgeschiedenen Säuren gaben nach dem Umkristallisieren aus Alkohol folgende Fraktionen: 1. vom Schmelzp. 122°—123°, Erstarrungsp. 113°—111°, Gewicht 2 g, und 2. vom Schmelzp. 84°—93°, Erstarrungsp. 74°—71°. An der ersten Fraktion vom Schmelzp. 122°—123° wurde durch ein zweites Umkristallisieren eine Teilung bewerkstelligt: 1. vom Schmelzpunkt 130°—132°, Erstarrungsp. 120°, und 2. Schmelzp. 115° bis 118°, Erstarrungsp. 106°—103°.

Die Analyse der Fraktion vom Schmelzp. 130°—132° ergab folgendes:

0,1435 g Substanz gaben 0,374 g CO_2 und 0,1525 g H_2O.

	Berechnet für $C_{22}H_{44}O_4$:	Gefunden:
C	70,88	71,07 %
H	11,93	11,91 „ .

Die Resultate der Analyse und der Schmelzpunkt beweisen, daß sich hier eine Dioxybehensäure gebildet hat, die der anfangs zur Reaktion verwendeten stereoisomer ist. Eine andere Dioxysäure ist nicht entstanden, wie aus den Schmelztemperaturen der anderen Fraktionen hervorgeht.

Aus dem anderen Teil des Esters wurde Glycidsäure bereitet.

Zu diesem Zwecke wurden 6 g des Esters in Alkohol gelöst und unter Erwärmen auf dem Wasserbade 8 Stunden lang mit starker, wäßriger Lösung von $Ba(OH)_2$ verseift. Nach Abdampfen des Alkohols wurden die Barytsalze durch Kochen mit Salzsäure zerlegt. Die ausgeschiedenen Säuren wurden dann aus Alkohol umkristallisiert, dem einige Tropfen Eisessig zugesetzt worden waren. Es resultierten 2,5 g Glycidsäure vom Schmelzp. 68°—69° und Erstarrungsp. 64°—63°, sie enthielt Spuren von Brom. Behufs Reinigung wurde die Säure nochmals aus Alkohol umkristallisiert, wonach der Schmelzp. 69° bis 71° und der Erstarrungsp. 66°—65° war. Brom war nicht mehr vorhanden.

0,1485 g Substanz gaben 0,406 g CO_2 und 0,159 g H_2O.

	Berechnet für $C_{22}H_{42}O_3$:	Gefunden:
C	74,48	74,56 %
H	11,97	12,00 „ .

Die analysierte Fraktion vom Schmelzp. 69°—71° wurde in zugeschmolzener Glasröhre mit Wasser, das mit einigen Tropfen schwacher Schwefelsäure angesäuert war, bis 170° 8 Stunden lang erhitzt. Die nach dem Erhitzen gewonnene Substanz, aus Alkohol umkristallisiert, schied eine Fraktion vom Schmelzp. 126° — 129°, Erstarrungsp. 119° — 118° aus. Die Mutterlauge wurde mit wäßriger Ätzkalilösung verkocht, wonach beim Umkristallisieren der ausgeschiedenen Säure aus Alkohol ein wenig Dioxybehensäure vom Schmelzp. 127°—129°, Erstarrungsp. 119°—116°, erhalten wurde.

Aus obigen Versuchen geht hervor, daß der Übergang von einer stereoisomeren Reihe in die andere bei der Substitution der Hydroxyle in den Dioxysäuren durch Brom möglich ist, und daß diese Umwandlung entweder eine unvollständige — beim Durchgang durch Dibromide, oder eine vollständige, wie zu ersehen war beim Durchgang durch den Essigester der Monobromoxysäuren sein kann. Mit letzterer Folgerung über die vollständige Umwandlung stehen in scheinbarem Widerspruch die Resultate der Untersuchung von Säuren, die bei folgenden Versuchen durch Verseifen vom Diacetylester der Dioxystearinsäure mit Ätzbaryt gewonnen wurden.

Der Diacetylester der Dioxystearinsäure wurde folgendermaßen hergestellt: Ein Essigester der Bromoxystearinsäure, der auf oben beschriebenem Wege zubereitet war, wurde mit essigsaurem Silber gemischt, welches im Überschuß genommen wurde; die Mischung wurde in einer Glasröhre mit einer dem Ester gleichen Menge Eisessig 7 Stunden lang bis 180° erhitzt.

Nachher wurde der Inhalt der Röhre mit Wasser gekocht, das ausgeschiedene Öl zusammen mit AgBr abfiltriert und von letzterem durch Lösen in Alkohol getrennt. Ungefähr die Hälfte des Alkohols wurde abdestilliert, zum Rückstande starke wäßrige Lösung von $Ba(OH)_2$ hinzugesetzt und das Ganze auf dem Wasserbade erwärmt. Nach Abdampfen des Alkohols wurden die Barytsalze durch Kochen mit Salzsäure zerlegt und die ausgeschiedenen Säuren zweimal aus Alkohol umkristallisiert. Beim Umkristallisieren aus Äther resultierten Fraktionen: 1. vom Schmelzp. 129°—131°, Erstarrungsp. 123°—120°; 2. vom Schmelzp. 93°—101°, Erstarrungsp. 80,5°—78,5°; 3. Schmelzp. 94°—96°, Erstarrungsp. 83°—79°; 4. Schmelzp. 92°—93°, Erstarrungsp. 81°—79°, und 5. Schmelzp. 92°—95°, Erstarrungsp. 82°—79°.

Die erste und zweite Fraktion ergaben bei ihrer Analyse:

1. 0,1289 g Substanz vom Schmelzp. 129°—131° gaben 0,3226 g CO_2 und 0,1328 g H_2O.

2. 0,1134 g Substanz vom Schmelzp. 93°—101° gaben 0,285 g CO_2 und 0,1154 g H_2O.

	Berechnet für $C_{18}H_{36}O_4$:	Gefunden: 1.	2.
C	68,27	68,25	68,54 %
H	11,49	11,54	11,40 „.

Bei diesem Versuche resultierten zwei Dioxystearinsäuren, wobei die Quantität der höher schmelzenden bedeutend geringer war, als die ihrer Isomeren. Im vorliegenden Falle interessierte die Entstehung der Dioxystearinsäure, die derselben Reihe angehört, wie das Anfangsmaterial zur Bereitung des Essigsäureesters der Bromoxystearinsäure, d. h. der Dioxysäure vom Schmelzp. 129°—131°. Ähnliche Fälle der Entstehung normaler Produkte wurden schon früher von mir beim Verseifen des Monoessigesters der Dioxystearinsäuren beobachtet[1]), welch letztere durch Einwirkung essigsauren Silbers auf Chloroxystearinsäuren aus Elaidin- und Ölsäure gewonnen worden waren.

Man könnte dieses am wahrscheinlichsten dadurch erklären, daß bei der Bildung des Diacetylesters infolge der Wirkung hoher Temperatur und der Gegenwart von Essigsäure eine umgekehrte Umlagerung erfolgt, d. h. daß die verwendete Dioxystearinsäure von axialsymmetrischer Konfiguration, die bei der Bildung des Essigesters der Bromoxystearinsäure plansymmetrisch geworden war, bei Bildung des Diacetylesters zum Teil wieder in die axialsymmetrische Substanz überging.

Für eine solche Erklärung der Umwandlung durch die gemeinsame Wirkung der Säure und hoher Temperatur spricht auch die Möglichkeit, aus dem Äthylester der β-Phenylglycerinsäure zwei Dibenzoylester zu erzielen, je nach den Bedingungen der Reaktion. Plöchl und Mayer[2]) erhielten bei der Darstellung dieses Esters aus dem Äthylester der β-Phenylglycerinsäure vom Schmelzp. 141° nach Schotten-Baumann (durch Einwirkung von Benzoylchlorid in alkalischer Lösung bei 0°) einen Ester vom Schmelzp. 85°, der beim Verseifen wieder dieselbe Säure ergab. Lipp jedoch, der Benzoylchlorid auf den Äthylester derselben Säure bei 150° ein-

[1]) Dies. Journ. [2] 61, 86.
[2]) Ber. 30, 1606 (1897).

wirken ließ, erhielt einen Dibenzoylester vom Schmelzp. 109°, welcher beim Verseifen die andere, der β-Phenylglycerinsäure stereoisomere Säure vom Schmelzp. 120°—121° ergab.

Außerdem spricht noch für obige Ansicht der Umstand, daß wirklich eine nicht vollkommene Umwandlung der Dioxystearinsäuren ineinander beobachtet werden kann, wenn auch nicht beim Erhitzen mit Essigsäure, so doch mit Essigsäureanhydrid, wie aus folgenden Versuchen zu ersehen ist.

Umwandlung der Dioxystearinsäuren in ihre Stereoisomeren durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid.

Anfangs wurden Versuche mit Dioxystearinsäure von hohem Schmelzpunkt angestellt; ihr Diacetylester wurde durch Erhitzen im zugeschmolzenen Glasrohr mit Essigsäureanhydrid gewonnen.[1])

2 g dieses Esters wurden in Alkohol gelöst und beim Erwärmen auf dem Wasserbade mit starker, wäßriger Ätzbarytlösung verseift. Die mit Hilfe von HCl nach dem Verseifen und Abdampfen des Alkohols ausgeschiedenen Säuren, aus Alkohol umkrystallisiert, ergaben folgende Fraktionen: 1. vom Schmelzp. 132°—135°, Erstarrungsp. 124°—120°; 2. Schmelzp. 129°—131°, Erstarrungsp. 120°—117°, und 3. Schmelzp. 91°—102°, Erstarrungsp. 86°—78°.

Der Schmelzpunkt der dritten Fraktion deutet auf Bildung von Dioxystearinsäure von niedriger Schmelztemperatur. In verhältnismäßig größerer Quantität wurde sie gewonnen durch Verseifen mit KOH; die Verseifung wurde unter denselben Umständen, die schon öfter beschrieben worden sind, durch Erhitzen im Glasrohr ausgeführt. Beim Umkristallisieren aus Alkohol wurden von den nach der Reaktion ausgeschiedenen Säuren zwei Fraktionen erzielt. Die erste wurde mehrmals mit Äther bis zum vollständigen Lösen behandelt.

Die beim Erkalten der ätherischen Filtrate ausgeschiedenen Niederschläge wurden gesammelt, ihr Schmelzpunkt lag bei 128°—131°, Erstarrungsp. 122°—120°. Beim allmäh-

---

[1]) Dies. Journ. [2] 40, 246.

lichen Abdampfen des Äthers schieden sich folgende Fraktionen aus: 1. vom Schmelzp. 125°—130°; 2. Schmelzp. 106°—114°, Erstarrungsp. 106°—100°, und 3. Schmelzp. 93°—95°, Erstarrungsp. 93°—91,5°.

Die zweite Fraktion aus Alkohol, umkristallisiert aus Äther, teilte sich in weitere Fraktionen: 1. Schmelzpunkt 95° bis 107°, Erstarrungsp. 96°—94°; 2. Schmelzp. 94°—95°, Erstarrungsp. 93°—91°, und 3. Schmelzp. 92°—93,5°, Erstarrungspunkt 92°—90°.

Noch klarer stellt sich die Entstehung der stereoisomeren Dioxysäure beim Verseifen von Diacetylester, gewonnen aus niedrig schmelzender Dioxystearinsäure (durch Oxydation der Elaidinsäure mit Kaliumpermanganat bereitet). Der Diacetylester, auf gewöhnlichem Wege bereitet, stellt einen dickflüssigen Sirup vor, der sich in seinem Aussehen durch nichts von dem von Spiridonoff beschriebenen unterschied.

Seine Verseifung wurde in derselben Weise ausgeführt, wie beim eben beschriebenen Versuche. Durch Umkristallisieren der ausgeschiedenen Säuren aus Alkohol resultierten zwei Fraktionen. Die erste wurde durch Umkristallisieren aus Äther in weitere Fraktionen zerlegt: 1. vom Schmelzp. 128°—130°, Erstarrungsp. 120°—118°; 2. Schmelzp. 100° bis 101°, Erstarrungsp. 83°—80°, und 3. Schmelzp. 95°—97°, Erstarrungsp. 83°—78°. Die zweite aus Alkohol, nach Umkrystallisieren aus Äther, zeigte den Schmelzp. 94°—98° und den Erstarrungsp. 80°—78°.

Die Fraktion vom Schmelzp. 128°—130° besaß ein Gewicht von 0,5 g, zur Herstellung des Esters waren aber 5 g $C_{18}H_{36}O_4$ vom Schmelzp. 96°—98° verwendet worden.

Ihre Analyse ergab:

0,1575 g Substanz gaben 0,396 g CO_2 und 0,1675 g H_2O.

	Berechnet für $C_{18}H_{36}O_4$:	Gefunden:
C	68,27	68,57 %
H	11,49	11,56 „ .

Oben beschriebene Versuche der Verseifung waren bei erhöhter Temperatur aus dem Grunde ausgeführt worden, da sie im Anfange vorliegender Untersuchungen vorgenommen wurden, wo noch nicht endgiltig die Ursachen, die eine Um-

lagerung veranlassen, erkannt worden waren. Damit weiter kein Zweifel herrsche, daß die Umlagerung während der Bildung des Esters und nicht der Verseifung desselben vor sich geht, wurde folgender Versuch angestellt.

5 g einer Dioxystearinsäure vom Schmelzp. 95°—97°, gewonnen durch Einwirkung von KOH auf Chloroxystearinsäure aus Ölsäure wurden verwendet. Der aus ihr auf gewöhnlichem Wege bereitete Diacetylester wurde mit alkoholischer Lösung von KOH unter Erwärmen auf dem Wasserbade verseift. Die ausgeschiedenen Säuren wurden aus Alkohol umkristallisiert. Die erste Fraktion aus Alkohol ergab beim Umkristallisieren aus Äther folgende Fraktionen: 1. vom Schmelzp. 125°—127°, Erstarrungsp. 120°—118°, Gewicht gegen 0,5 g; 2. Schmelzp. 118°—120°; 3. Schmelzp. 111°—114°, (2 und 3 sehr wenig), und 4. Schmelzp. 95°—97°, Erstarrungsp. 81°—80°. Die übrigen Fraktionen wurden nicht untersucht.

Die Fraktion vom Schmelzp. 125°—127° ergab bei nochmaligem Umkristallisieren aus Äther: 1. vom Schmelzp. 128° bis 130°, Erstarrungsp. 125°—123°, und 2. Schmelzp. 124° bis 127°, Erstarrungsp. 122°—117°.

Auf diese Weise ist erwiesen, daß infolge der Wirkung des Essigsäureanhydrids unter Erwärmen gleichzeitig mit der Bildung des Diacetylesters der Dioxystearinsäure auch eine teilweise Umlagerung der verwendeten Dioxysäure in ihr Stereoisomers vor sich geht.

Darstellung einer Dioxysäure der anderen stereoisomeren Reihe.

Die oben beschriebenen Umwandlungen ließen erwarten, daß bei Darstellung von Dioxysäure aus der ungesättigten man diese oder die andere, je nach Wunsch, erhalten kann, wenn man nur die Reaktionsbedingungen ändert. Wie bekannt, resultiert beim Schmelzen mit Silberoxyd, einem alkalischen Reagens, aus dem Dibromid der Ölsäure eine Dioxystearinsäure vom Schmelzp. 136,5°, aus dem Dibromid der Erukasäure eine Dioxybehensäure vom Schmelzp. 133°; wenn jedoch die Reaktion der Substitution des Broms durch ein Hydroxyl in saurer Lösung geschieht, so können andere Re-

sultate erwartet werden. Um diese Voraussetzung zu erhärten, wurden Versuche mit Dibromiden der Elaidin-, Eruka- und Brassidinsäure angestellt. Sie wurden in Diacetylester verwandelt und die aus diesen ausgeschiedenen Säuren untersucht.

Zuerst wurden die Versuche mit dem Dibromid der Elaidinsäure ausgeführt. Zur Darstellung des Dibromids wurde zur Lösung der Elaidinsäure vom Erstarrungsp. 45° in CCl_4 tropfenweise eine ebensolche Bromlösung bis zum Entstehen der beständigen Färbung hinzugesetzt, wobei der Kolben, in dem man die Reaktion ausführte, von Zeit zu Zeit durch Wasser abgekühlt wurde. Nach der Verdunstung des größten Teils von CCl_4 beim Stehen in einer offenen Schale wurde der Rest durch Erwärmen mit Wasser abgedampft und das Dibromid durch Umkristallisieren aus Äther gereinigt; es zeigte den Schmelzp. 27°—29°, und den Erstarrungsp. 15°—11°. Das Dibromid der Elaidinsäure schmilzt bei 27°.

Die Brombestimmung ergab:

0,306 g Substanz gaben 0,258 g AgBr.

	Berechnet für $C_{18}H_{37}Br_2O_2$:	Gefunden:
Br	36,16	35,88 %.

Zur Bereitung des Essigesters wurden beim erstenmal 10 g Dibromid verwendet, die auf dem Wasserbade mit 10 g (der Theorie gemäß 8 g) essigsauren Silbers vermischt, in einer Röhre mit 15 g Eisessig 7 Stunden lang bis 150° erhitzt wurden. Nach dem Erhitzen wurde das gewonnene Produkt durch Wasser zerlegt, das ausgeschiedene Öl mit AgBr abfiltriert, mit Wasser ausgewaschen und von AgBr durch Auflösen in Äther getrennt. Nach dem Abdampfen des Äthers verblieb als Rückstand ein dickflüssiger Sirup, der eine braune Färbung zeigte. Eine Probe mit Kupferoxyd ergab minimalen Bromgehalt. Ohne vorhergehende Reinigung von unverändertem Dibromid, was, nebenbei gesagt, fast unmöglich ist, wurde der Ester mit starker wäßriger Ätzbarytlösung bei Gegenwart von Alkohol und durch 12 Stunden langes Erwärmen auf dem Wasserbade mit Rückflußkühler verseift. Nach Beendigung der Verseifung und Abdampfen des Alkohols wurden die Barytsalze durch Kochen mit Salzsäure zerlegt und die ausgeschiedenen Säuren aus Alkohol umkristallisiert.

Die erste Fraktion aus Alkohol, auf dem Filter mit Äther ausgewaschen, wog 4 g und zeigte den Schmelzpunkt bei 128°—130°, Erstarrungsp. 121°—118°. Ein Teil von ihr, für die Analyse aus Äther umkristallisiert, schmolz bei 131° bis 133° und erstarrte bei 126°—123°. Die zweite Fraktion, die in sehr geringer Menge sich ausschied, schmolz bei 95° bis 97° und erstarrte bei 93°—91°.

Die Analyse der Fraktion vom Schmelzpunkt 131°—133° ergab folgendes:

0,132 g Substanz gaben 0,3295 g CO_2 und 0,1385 g H_2O.

	Berechnet für $C_{18}H_{36}O_4$:	Gefunden:
C	68,27	68,08 %
H	11,49	11,76 „.

Ähnliche Resultate, d. h. zwei Dioxystearinsäuren lieferte das Verseifen mit $Ba(OH)_2$ eines Diacetylesters, der aus dem Dibromid durch Erhitzen mit trockenem essigsaurem Natron bei Gegenwart von Essigsäure gewonnen worden war. Dieser Versuch war aus folgenden Gesichtspunkten unternommen worden. Durch Einwirkung von KOH und $Ba(OH)_2$ auf den Essigsäureester der Bromoxystearinsäure aus Dioxystearinsäure vom Schmelzp. 136,5° erhielt man, wie oben gezeigt wurde, eine Dioxystearinsäure vom Schmelzp. 99°, während, wenn man diesen Ester durch Erhitzen mit essigsaurem Silber in Diacetylester überführt, diesen verseift, beide Stereoisomere resultieren. Es war daher interessant aufzuklären, wovon der Unterschied der beiden Produkte der Reaktion abhängt, ob von einer abermaligen Umlagerung bei der Bildung des Diacetylesters, oder von irgendwelchen specifischen Eigenschaften des Silbers, da nach den Untersuchungen von Walden ein Unterschied in der Wirkung des Silberoxyds oder des Ätzkali und Ätzbaryt zu beobachten ist.[1])

Die Bildung des Esters durch Einwirkung von essigsaurem Natron geht bedeutend schlechter vor sich, als mit essigsaurem Silber, wenigstens zeigte die qualitative Probe mit Kupferoxyd bedeutend größeren Gehalt an Brom in dem Ester.

Der Ester wurde mit $Ba(OH)_2$ genau in derselben Weise

[1]) Ber. 30, 3146.

verseift, wie früher. Die aus den Barytsalzen ausgeschiedenen Säuren wurden durch Umkristallisieren aus Alkohol in zwei Fraktionen und Mutterlauge zerlegt.

Die erste Fraktion aus Alkohol nach Umkristallisieren aus Äther ergab: 1. vom Schmelzp. 128°—131°, Erstarrungsp. 124°—120°, und 2. Schmelzp. 128°—131°, Ersarrungsp. 123° bis 119°.

Die zweite Fraktion aus Alkohol schmolz nach Umkristallisieren aus Äther bei 93°—95° und erstarrte bei 81° bis 78°. Sie resultierte in bedeutend geringerer Menge.

Also ergiebt sich, daß auch hier dieselben Produkte gewonnen wurden, oder daß die Wirkung des essigsauren Silbers sich qualitativ nicht von der des essigsauren Natrons unterscheidet. Bei der Reaktion des Dibromids mit essigsaurem Nafron bildete sich jedoch, obgleich in nicht großer Menge, Diacetylester, und die ausgeschiedenen Dioxysäuren bildeten sich bei Verseifung auf Kosten des Esters, aber nicht infolge der Einwirkung von $Ba(OH)_2$ auf das Dibromid. In letzterem Falle ging eine Abspaltung des Bromwasserstoffs mit der Bildung von Monobromölsäure vor sich, was durch einen Versuch dargetan wurde.

5 g des Dibromids wurden mit $Ba(OH)_2$ erwärmt, wobei alle oben beschriebenen Bedingungen der Reaktion eingehalten wurden. Bei Zerlegung der Barytsalze schied sich ein Öl aus, das durch Äther ausgezogen wurde. Nach Abdampfen des Lösungsmittels blieb ein hellgelbes Öl, das trotz halbjährigem Stehen im Exsikkator nicht kristallisierte und stark braun wurde. Die Brombestimmung zeigte, daß die gewonnene Substanz **Monobromölsäure** war.

0,45 g Substanz gaben 0,227 g AgBr.

	Berechnet für $C_{18}H_{33}BrO_2$:	Gefunden:
Br	22,13	21,45 %.

Die Verseifung des aus dem Dtbromid erhaltenen Diacetylesters wurde auch mit Ätzkali unter verschiedenen Bedingungen ausgeführt. Für diese Versuche wurde von neuem aus dem Dibromid der Diacetylester durch Erhitzen mit essigsaurem Silber hergestellt. Da der gewonnene Ester Brom enthielt, so wurde der Gehalt an letzterem bestimmt, um zu

erkennen, inwieweit die Reaktion des Dibromids mit essigsaurem Silber vollständig verläuft.

0,33 g Substanz gaben 0,013 g AgBr.

Gefunden: Br = 1,66 %.

Bei der neuen Darstellung des Diacetylesters, bei der 8 Stunden lang bis 180° erhitzt wurde, erzielte man einen Ester, der noch weniger Brom enthielt.

0,289 g Substanz gaben 0,001 g AgBr.

Daher: Br = 0,15 %.

Die Verseifung der gewonnenen Ester wurde zum Teil mit alkoholischer Ätzkalilösung unter Erwärmen auf dem Wasserbade bewirkt. Durch Umkristallisieren der ausgeschiedenen Säuren aus Alkohol resultierten zwei Fraktionen. Die erste, auf dem Filter mit Äther ausgewaschen, schmolz bei 127°—129° und erstarrte bei 120°—115°; die zweite schmolz bei 96°—103°, beim Umkristallisieren aus Äther gab sie zwei Fraktionen: 1. vom Schmelzpunkt 103°—109° und 2. Schmelzp. 97°— 99°.

Der andere Teil wurde in einer Schale mit starker wäßriger Ätzkalilösung behandelt, unter beständigem Umrühren die Mischung getrocknet, nachher in Wasser gelöst und durch HCl zerlegt. Die ausgeschiedenen Säuren ergaben beim Umkristallisieren aus Alkohol zwei Fraktionen. Die erste aus Alkohol, aus Äther umkristallisiert, gab: 1. vom Schmelzp. 129°—132°, Erstarrungsp. 123°—120° und 2. Schmelzp. 127° bis 129°, Erstarrungsp. 126°—125°. Die zweite schmolz nach Umkristallisieren aus Äther bei 90°—101° und erstarrte bei 85°—83°.

Schließlich wurde im dritten Versuche die Verseifung ebenso vorgenommen wie im zweiten, nur wurde das getrocknete Gemisch in einer zugeschmolzenen Glasröhre sieben Stunden lang bis 160° erhitzt. Die nach der Reaktion ausgeschiedenen Säuren wurden aus Alkohol umkristallisiert. Das Gemisch derselben wurde nochmals aus Alkohol umkristallisiert, wonach folgende Fraktionen resultierten: 1. Schmelzp. 128°—130°, Erstarrungsp. 122°—120°, und 2. Schmelzp. 93° bis 95°, Erstarrungsp. 86°—84°. Die erste Mutterlauge ergab

noch eine Dioxystearinsäure, deren Schmelzpunkt bei 94°—97°, Erstarrungspunkt bei 84°—81° lag.

Erukasäuredibromid.

Zur Lösung von Erukasäure vom Erstarrungsp. 34° in Tetrachlorkohlenstoff wurde allmählich tropfenweise ebensolche Bromlösung zugesetzt. Eine nicht verschwindende Färbung trat auf, bevor noch das berechnete Brom zugegossen worden war. Nachher wurde das Dibromid in eine Schale gegossen, um das CCl_4 verdunsten zu lassen, wobei eine nicht beträchtliche Bildung von HBr erfolgte. Zur Analyse wurde ein Teil des Dibromids bei 100° getrocknet.

0,3475 g Substanz gaben 0,217 g AgBr.

	Berechnet für $C_{22}H_{42}Br_2O_2$:	Gefunden:
Br	32,09	26,57 %

Aus dem Resultate der Analyse ist zu ersehen, daß das erzielte Dibromid nicht rein war, weshalb es durch Umkristallisieren aus wasserfreiem Äther gereinigt wurde, wobei drei Fraktionen und Mutterlauge resultierten. Mit allen drei Fraktionen wurde eine Brombestimmung vorgenommen.

1. 0,2315 g der ersten Fraktion gaben 0,0782 g AgBr.
2. 0,2595 g der zweiten Fraktion gaben 0,1905 g AgBr.
3. 0,2624 g der dritten Fraktion gaben 0,1876 g AgBr.

	Berechnet für $C_{22}H_{42}Br_2O_2$:	Gefunden:		
		1.	2.	3.
Br	32,09	14,37	31,24	30,42 %

Die Analyse zeigt, daß reines Dibromid hauptsächlich in der zweiten Fraktion enthalten ist, welche auch in größter Menge resultierte. Ihre Schmelztemperatur war 40°—44°, Erstarrungstemperatur 14°—13°. Das Erukasäuredibromid schmilzt bei 42°—43°. Bei der ersten Fraktion, die bei ungefähr 70° schmolz, schieden sich gesättigte Säuren aus — nach Fileti und Ponzio[1]) die Arachinsäure —, die eine beständige Beimischung der Erukasäure sind.

Zur Darstellung des Diacetylesters der Dioxybehensäure wurde nur die zweite Fraktion des Dibromids verwendet. Zu

[1]) Dies. Journ. [2] 48, 328.

diesem Zwecke wurde das Dibromid geschmolzen und mit gleicher Menge essigsauren Silbers gemischt, die Mischung in einer Röhre mit Eisessig 8 Stunden lang auf 160° erhitzt. Nach Beendigung der Reaktion wurde das Produkt durch Wasser zerlegt, das ausgeschiedene Öl zusammen mit AgBr abfiltriert, mit Wasser ausgewaschen und durch Äther ausgezogen. Der nach dem Abdampfen des Äthers zurückgebliebene Diacetylester war ein dickflüssiges braungefärbtes Öl. Die Probe mit Kupferoxyd wies einen geringen Gehalt an Brom nach, welcher bestimmt wurde.

0,25 g Substanz gaben 0,003 g AgBr.

Gefunden: Br = 0,51 %.

Mit dem gewonnenen Ester wurden folgende Versuche angestellt: Die Verseifung mit Ätzbaryt wurde in derselben Weise ausgeführt, wie schon öfter beschrieben (12 stündiges Erhitzen). Die ausgeschiedenen Säuren schmolzen nach zweimaligem Umkristallisieren aus geringer Menge Alkohol und Auswaschen auf dem Filter mit Äther bei 107°—112° und erstarrten bei 99°—91°. Die Schmelztemperatur zeigt, daß man es hier mit einem Gemisch von zwei Dioxybehensäuren zu tun hatte.

Zum Zweck ihrer Trennung wurde das Gemisch aus großer Menge von Alkohol umkristallisiert, wobei zwei Fraktionen resultierten: 1. Schmelzp. 110°—116°, Erstarrungsp. 104°—101°, und 2. Schmelzp. 98°—102°, Erstarrungsp. 89° bis 87°. Die erste Fraktion ergab nach nochmaligem Umkristallisieren aus viel Alkohol ihrerseits zwei Fraktionen: 1. Schmelzp. 122°—125°, Erstarrungsp. 114°—112°, und 2. Schmelzp. 96°—100°, Erstarrungsp. 90°—88°. Außerdem wurde aus dem Gemisch der zwei letzten Mutterlaugen eine Fraktion vom Schmelzp. 96°—98°, Erstarrungsp. 88°—87° abgeschieden. Aus den Schmelztemperaturen der ausgeschiedenen Fraktionen ist zu ersehen, daß beide Dioxybehensäuren erhalten worden waren.

1. 0,1186 g Substanz vom Schmelzp. 98°—102° gaben 0,3066 g CO_2 und 0,1265 g H_2O.

2. 0,1649 g Substanz vom Schmelzp. 122°—125° gaben 0,4276 g CO_2 und 0,1836 g H_2O.

Berechnet für $C_{22}H_{44}O_4$:		Gefunden: 1.	2.
C	70,88	70,50	70,71 %
H	11,93	11,95	12,48 „.

Nachher wurde noch eine Verseifung mit alkoholischer Lösung von KOH unter Erwärmen auf dem Wasserbade ausgeführt. Die auf gewöhnlichem Wege ausgeschiedenen Säuren, aus wenig Alkohol umkristallisiert, zeigten den Schmelzpunkt 98°—105°. Nach Umkristallisieren aus viel Alkohol resultierten zwei Fraktionen: 1. vom Schmelzp. 119°—121°, Erstarrungsp. 109°—106°, und 2. Schmelzp. 96°—98°, Erstarrungspunkt 86°—85°.

Die Analyse der Fraktion vom Schmelzp. 95°—98° ergab:

0,131 g Substanz gaben 0,341 g CO_2 und 0,142 g H_2O.

Berechnet für $C_{22}H_{44}O_4$:		Gefunden:
C	70,88	70,99 %
H	11,93	12,14 „.

Schließlich wurde noch der Ester mit starker wäßriger KOH-Lösung behandelt und die Mischung in einer Röhre 7 Stunden lang bis 160° erhitzt. Die auf gewöhnlichem Wege ausgeschiedenen Säuren schmolzen nach zweimaligem Umkristallisieren aus wenig Alkohol bei 107°—110° und erstarrten bei 102°—96°. Umkristallisieren aus viel Alkohol ergab zwei Fraktionen: 1. Schmelzp. 112°—115°, Erstarrungsp. 106°—102°, und 2. Schmelzp. 97°—99°, Erstarrungsp. 90°—89°. Die erste von diesen zuletzt erhaltenen Fraktionen wurde ihrerseits geteilt in: 1. Schmelzp. 124°—126°, Erstarrungsp. 117°—114°, und 2. Schmelzp. 100°—103°, Erstarrungsp. 89°—87,5°. Außerdem konnte aus der Mischung der zwei letzten Mutterlaugen noch eine Fraktion vom Schmelzp. 97°—98°, Erstarrungsp. 90°—89° abgeschieden werden.

Hieraus ist ersichtlich, daß aus Diacetylester der Dioxybehensäure, gewonnen aus dem Dibromid der Erukasäure, beim Verseifen immer zwei Dioxybehensäuren resultieren.

Das Brassidinsäuredibromid wurde auf dieselbe Weise, wie die vorhergehenden Dibromide dargestellt. Zur Lösung der Brassidinsäure vom Erstarrungsp. 60° in Tetrachlorkohlenstoff wurde tropfenweise ebensolche Lösung von Brom bis zum Erscheinen der nicht verschwindenden Färbung zugesetzt.

Nach Verdunsten des größten Teils des Lösungsmittels wurde der Rest durch Erwärmen auf dem Wasserbade entfernt. Das gewonnene Dibromid, das einer Reinigung durch Umkristallisieren nicht unterworfen worden war, schmolz bei 49° bis 52°. Das Brassidinsäuredibromid schmilzt bei 54°.

Eine Brombestimmung ergab:

0,274 g Substanz gaben 0,197 g AgBr.

	Berechnet für $C_{22}H_{42}Br_2O_2$:	Gefunden:
Br	32,09	30,59 %.

Da hiernach das Dibromid sich als ziemlich rein erwies, so wurde es direkt, ohne vorhergehendes Umkristallisieren, in den Diacetylester der Dioxybehensäure verwandelt, zu welchem Zwecke es geschmolzen und mit einer gleichen Gewichtsmenge essigsauren Silbers gemischt wurde. Die Mischung wurde in einer Röhre mit Eisessig 8 Stunden lang bis 160° erhitzt. Das Produkt der Reaktion wurde durch Wasser zerlegt, der in Form von Öl ausgeschiedene Ester zusammen mit AgBr abfiltriert und von letzterem durch Lösen in Äther getrennt. Eine Probe mit Kupferoxyd zeigte die Anwesenheit von Brom, dessen Menge daraufhin bestimmt wurde.

0,286 g Substanz gaben 0,011 g AgBr.

Gefunden: Br = 1,65 %.

Mit diesem Ester wurden die nachfolgenden Versuche der Verseifung ausgeführt: Zuerst wurde er mit Ätzbaryt in der schon bekannten Weise verseift. Der Schmelzpunkt der so gewonnenen Säuren, nachdem sie aus wenig Alkohol umkristallisiert waren, lag bei 107°—115°, der Erstarrungspunkt bei 100°—95°. Dann ergab ein Umkristallisieren aus viel Alkohol Fraktionen: 1. vom Schmelzp. 120°—122°, Erstarrungspunkt 113°—108°; 2. Schmelzp. 97°—100°, Erstarrungsp. 86° bis 84°; 3. Schmelzp. 97°—100°, Erstarrungsp. 85°—84°, und 4. Schmelzp. 97°—100°, Erstarrungsp. 94°—82°. Aus der ersten Fraktion wurde zum Zweck der Analyse eine Fraktion vom Schmelzp. 128°—130°, Erstarrungsp. 119°—117° ausgeschieden; aus der 2., 3. und 4. Fraktion aber, die vereinigt wurden, zu demselben Zwecke eine Fraktion vom Schmelzp. 97,5°—99,5°, Erstarrungsp. 88°—86° gewonnen.

1. 0,1385 g Substanz vom Schmelzp. 97,5°—99,5° gaben 0,361 g CO_2 und 0,1505 g H_2O.

2. 0,1385 g Substanz vom Schmelzp. 128°—130° gaben 0,36 g CO_2 und 0,15 g H_2O.

Berechnet für $C_{22}H_{44}O_4$:		Gefunden:	
		1.	2.
C	70,88	71,08	70,88 %
H	11,93	12,18	12,14 „.

Ein zweiter Versuch der Verseifung wurde mit alkoholischer Lösung von Ätzkali unter Erwärmen auf dem Wasserbade ausgeführt. Beim Umkristallisieren der auf gewöhnlichem Wege erhaltenen Säuren aus Alkohol resultierten zwei Fraktionen: 1. vom Schmelzp. 116°—120°, Erstarrungsp. 99°—94°, und 2. Schmelzp. 98°—100°. Bei nochmals vorgenommenem Umkristallisieren beider Fraktionen stellte sich der Schmelzpunkt der ersten höher, bei 124°—126° ebenso der Erstarrungsp. 113°—108°; bei der zweiten jedoch zeigten beide Punkte keine Änderung, da sie 98°—100° und 86°—84° verblieben.

Schließlich wurde ein dritter Versuch folgendermaßen ausgeführt. Der Ester wurde mit starker wäßriger KOH-Lösung behandelt, die Mischung getrocknet und 7 Stunden lang in zugeschmolzenem Rohr bis auf 160° erhitzt. Die Säuren schmolzen nach dem Umkristallisieren aus wenig Alkohol bei 108°—116° und erstarrten bei 94°—86°, aus viel Alkohol gaben sie folgende Fraktionen: 1. vom Schmelzpunkt 112°—116°, Erstarrungsp. 96°—90°; 2. Schmelzp. 102°—106°, Erstarrungsp. 87°—85°; 3. Schmelzp. 94°—96°, Erstarrungsp. 86°—84°.

Die Fraktion vom Schmelzp. 112°—116° zerfiel ihrerseits beim Umkristallisieren in zwei: 1. Schmelzp. 111°—117°, Erstarrungsp. 102°—98°, und 2. Schmelzp. 94°—97°, Erstarrungspunkt 85°—82°. Schließlich resultierten aus der Fraktion vom Schmelzp. 111°—117° auch zwei: 1. vom Schmelzpunkt 127°—129°, Erstarrungsp. 116°, und 2. Schmelzp. 103°—107°, Erstarrungsp. 91°—87°.

Aus diesen Versuchen kann gefolgert werden, daß auch beim Verseifen des Diacetylesters der Dioxybehensäure, gewonnen aus Brassidinsäuredibromid, immer beide stereoisomer Dioxybehensäuren resultieren.

Die Entstehung anormaler Produkte bei beschriebener Reaktion wird durch eine Umlagerung bedingt, die während

der Wechselwirkung des Dibromids und essigsauren Salzes vor sich geht. Die Reaktion der Addition von Brom zu den höheren ungesättigten Säuren erfolgt anders, als bei den Krotonsäuren, der Tiglin- und Angelikasäure, wo gewöhnlich zwei Dibromide gebildet werden. Aus den Arbeiten von Holt ist bekannt, daß bei der Addition von Chlor oder Brom eine Umlagerung nicht erfolgt, da beim Abspalten des Haloids dieselben Säuren resultieren, die anfangs zur Reaktion verwendet worden sind.

Beiträge zur Kenntnis des Neroliöles und Petitgrainöles;

von

H. Walbaum und O. Hüthig.

(Mitteilung aus dem Laboratorium von Schimmel und Co. in Miltitz bei Leipzig.)

I. Über Neroliöl.

In einer im Dezember vorigen Jahres erschienenen Abhandlung über das Orangenblütenöl [1]) bemerken A. Hesse und O. Zeitschel, indem sie auf eine von uns herrührende Arbeit Bezug nehmen, folgendes: „Im Begriff,' die Resultate unserer Untersuchung der Öffentlichkeit zu übergeben, erfahren wir aus dem letzten Geschäftsbericht (Oktober 1902) der Firma Schimmel u. Co., daß eine Publikation über die in dem Laboratorium dieser Firma gemachten Untersuchungen des Neroliöls zu erwarten ist. In ihrer vorläufigen Mitteilung sagt genannte Firma, daß der Nachweis von Pinen, Kamphen, Dipenten, l-Linalool und d-Terpineol gelungen ist, und daß die Gegenwart eines Aldehyds, wahrscheinlich Decylaldehyds,

[1]) Dies. Journ. [2] 66, 481 (1902).

sowie Ester der Phenylessigsäure und Benzoesäure wahrscheinlich gemacht worden ist."

Diese Worte stellen die Sachlage nicht zutreffend dar und könnten von jemandem, der den Schimmelschen Bericht nicht gelesen hat, so verstanden werden, als ob der Nachweis der hier genannten Körper von uns zunächst nur in einer vorläufigen Mitteilung behauptet, die Beweisführung aber in einer später nachfolgenden Publikation in Aussicht gestellt worden sei.

Die im Bericht von Schimmel u. Co. veröffentlichte Untersuchung ist jedoch keine vorläufige Mitteilung, denn sie enthält bereits die wissenschaftlichen Belege für die angeführten Resultate, auch ist mit keinem Worte von einer weiteren, noch zu erwartenden Publikation über diesen Gegenstand die Rede.

Obige Bemerkung von Hesse und Zeitschel giebt uns aber nunmehr Anlaß, die Ergebnisse unserer Untersuchung, wie wir sie a. a. O. veröffentlicht haben, zu unserer Rechtfertigung an dieser Stelle ebenfalls mitzuteilen; zugleich erlauben wir uns, mit einigen Worten auf die Arbeit von Hesse und Zeitschel einzugehen.

Das von uns untersuchte Neroliöl französischer Herkunft (Roure Bertrand fils) zeigte folgende Konstanten: d_{15^0} = 0,8772, α_D + 3° 28′, Verseifungszahl 44,4.

Durch fraktionierte Destillation von 2 Kilo Öl im Vakuum bei 10—11 mm Druck ließen sich aus demselben folgende Terpene isolieren:

l-Pinen, etwa 10 g, Siedep. 160°—167°, d_{15^0} 0,8592, α_D − 18° 38′. Dasselbe lieferte das Pinennitrosochlorid vom Schmelzpunkt 103° und das Pinennitrolbenzylamin vom Schmelzp. 122°—123°.

l-Kamphen, etwa 10 g, Siedepunkt 168° — 170°, α_D − 12° 42′.

Mit Eisessig und Schwefelsäure ließ sich die Fraktion in Isobornylacetat überführen, aus dem beim Verseifen Kristalle vom Geruch des Isoborneols erhalten wurden.

Die Menge desselben reichte zur völligen Reinigung nicht

aus. Der Schmelzpunkt der Kristalle lag bei 195° (Isoborneol 212°).[1])

Dipenten.

Siedep. 175°—179°, $d_{15°} = 0{,}8581$, $\alpha_D - 1° 6'$. Dasselbe lieferte in reichlicher Menge Dipententetrabromid vom Schmelzpunkt 125°.

Decylaldehyd.

Aus einer unter 7—8 mm Druck zwischen 70° und 82° siedenden Fraktion erhielten wir durch Schütteln mit Natriumbisulfitlösung eine sehr geringe Menge einer festen Bisulfitverbindung, welche beim Erwärmen mit einer Lösung von kohlensaurem Natron ein Öl von dem charakteristischen Geruch des Decylaldehyds abschied. Dieser Aldehyd wurde schon früher[2]) im hiesigen Laboratorium als ein Bestandteil des verwandten Pomeranzenöles aufgefunden.

Phenylessigsäure.

Die von Hesse und Zeitschel[3]) im Orangenblütenwasseröl und Orangenblütenpomadenöl nachgewiesene Phenylessigsäure erhielten wir beim Verseifen einer bei 7—8 mm zwischen 82°—97° siedenden Fraktion des Neroliöles. Nach dem Umkristallisieren aus heißem Wasser lag der Schmelzpunkt der Säure bei 76°—77°. Zur Analyse reichte die in weißen Kristallblättchen von dem charakteristischen Geruch der Phenylessigsäure gewonnene Substanzmenge nicht aus.

Benzoësäure.

Eine kleine Menge dieser Säure wurde beim Verseifen des Destillationsrückstandes gewonnen. Der Schmelzpunkt der durch das Baryumsalz und Sublimation gereinigten Substanz lag bei 121°. Beim Erwärmen derselben mit Methylalkohol

---

[1]) Das Vorkommen von Kamphen im Neroliöle wurde durch Hesse und Zeitschel bestätigt, doch gelang es ihnen ebenfalls nicht, den Schmelzpunkt des erhaltenen Isoborneols auf 212° zu bringen. — Dies. Journ. [2] 66, 492 (1902).

[2]) Bericht von Schimmel u. Co., Okt. 1900, S. 26; K. Stephan, dies. Journ. [2] 62, 523 (1900).

[3]) Dies. Journ. [2] 66, 508 (1902).

und etwas konzentrierter Schwefelsäure bildete sich Benzoësäuremethylester. Es ist anzunehmen, daß die Phenylessigsäure sowie die Benzoësäure in Form von Estern in dem Öl enthalten sind.

Phenyläthylalkohol.

Dieser von Hesse und Zeitschel[1]) im Orangenblütenwasseröl und Orangenblütenpomadenöl aufgefundene Alkohol ist anscheinend auch im Neroliöl enthalten; denn wir konnten bei der Oxydation einer zwischen 210°—220° siedenden Alkoholfraktion mit Chromsäure die Bildung von allerdings sehr geringer Menge Phenylessigsäure wahrnehmen.

d-Terpineol.

Eine den polarisierten Lichtstrahl nach rechts ablenkende Fraktion des Neroliöls vom Siedep. 215°—220° und spec. Gew. 0,912 bei 15°, die deutlich den Geruch des Terpineols zeigte, erstarrte im Kältegemisch. Die abgesaugten Kristalle schmolzen oberhalb 33° und gaben mit Phenylisocyanat ein bei 112° schmelzendes Phenylurethan. Diese Verbindung ist für das Terpineol vom Schmelzp. 35° charakteristisch.[2]) Der Alkohol ist demnach in freiem Zustande im Öle vorhanden.

l-Linalool,

Siedep. 199°—200°, $d_{15°}$ 0,8714, α_D — 7° 51′, kommt in freiem Zustande und als Ester in dem Öle vor. Zum Nachweis diente das unter Petitgrainöl besprochene Phenylurethan vom Schmelzp. 65°.

Das von Hesse und Zeitschel nunmehr auch aus Neroliöl isolierte Indol konnten wir nicht mit Sicherheit nachweisen; es scheint nur in äußerst geringen, vielleicht auch wechselnden Mengen darin vorzukommen. Auch wurde eine Pyrrolreaktion, wie sie E. und H. Erdmann[3]) bei einigen Ölen erhalten haben, nicht erzielt.

Bekanntlich waren es Tiemann und Semmler[4]), die zuerst

---

[1]) Dies. Journ. [2] 66, 509 (1902).
[2]) Wallach und Kerkhoff, Ann. Chem. 275, 103 (1893).
[3]) Ber. 32, 1217 (1899).
[4]) Ber. 26, 2711 (1893).

eine chemische Untersuchung über das Neroliöl veröffentlicht haben. Sie fanden, daß dasselbe Linalool enthielt, welches sie wegen geringer Abweichung von den Eigenschaften des damals noch wenig bekannten Linalools als Nerolol bezeichneten, ferner den Essigester des Linalools (Nerolylacetat), Geraniol und Limonen. Über die Konstanten, spez. Gew., Verseifungszahl u. s. w. des von ihnen untersuchten Öles sind keine Angaben vorhanden, und es läßt sich daher nicht mehr mit Sicherheit feststellen, ob das von ihnen untersuchte Öl wirklich unverfälscht war. Da uns indessen kein Grund vorzuliegen schien, die von Tiemann und Semmler erhaltenen Resultate in Zweifel zu ziehen, so haben wir den Nachweis von Linalylacetat und Geraniol vorläufig nicht wiederholt. Hesse und Zeitschel behaupten nun, das von Tiemann und Semmler untersuchte Öl sei mit einer großen Menge Petitgrainöl verfälscht gewesen, und stützen diese Annahme auf die Angabe jener Autoren, daß ihr Öl ca. 40 % Linalylacetat enthalten habe. Wir können nun diesen Verdacht nicht ohne weiteres teilen, denn die Angaben von Tiemann und Semmler über die quantitative Zusammensetzung des Öles kann man wohl nur als eine ungefähre Schätzung auffassen, die aus den unsicheren Resultaten der fraktionierten Destillation abgeleitet ist. Eine genaue Esterbestimmung nach der Methode der quantitativen Verseifung, die allein einen sicheren Anhalt bieten kann, ist von ihnen nicht ausgeführt worden.

Hesse und Zeitschel glauben aber (S. 495 ihrer Abhandlung), daß die von Tiemann und Semmler erhaltene, bei 15 mm Druck von 97°—104° siedende Esterfraktion, die ca. 40 % des Öles betragen haben soll, überhaupt kein Linalylacetat, sondern ihrem Siedepunkt nach Geranylacetat gewesen sei; mithin, weil dieses ein Hauptbestandteil des Petitgrainöles ist, das Öl von Tiemann und Semmler sehr stark mit Petitgrainöl verfälscht gewesen sein müsse.

Abgesehen davon, daß Tiemann und Semmler angaben, bei der Verseifung der Esterfraktion, die einen bergamottartigen Geruch gehabt habe, sei Essigsäure und Linalool (nicht Geraniol) entstanden, so ist schon deshalb die Annahme von Hesse und Zeitschel unbegründet, weil Geranyl-

acetat bei 15 mm gar nicht den Siedepunkt obiger Fraktion anzeigt, sondern um 20° höher siedet.[1])

Der von Tiemann und Semmler angegebene Siedepunkt der Esterfraktion liegt dagegen innerhalb der Grenzen, zwischen denen ein noch mit Linalool, Terpineol und Geraniol verunreinigtes Linalylacetat siedet.

Obwohl demnach die vorhandenen Tatsachen nicht ausreichend erscheinen, um die Behauptung zu rechtfertigen, daß die von Tiemann und Semmler erhaltenen Resultate über die Zusammensetsung des Neroliöles „nichts aussagen", so ist doch der erneute, von Hesse und Zeitschel besser begründete Nachweis von Linalylacetat und Geraniol im Neroliöle willkommen zu heißen.

Von den hier zusammengestellten, von uns aufgefundenen Bestandteilen des Neroliöles haben Hesse und Zeitschel Kamphen, Linalool und Terpineol ebenfalls nachgewiesen und somit unsere Angaben bestätigt; ferner haben sie unsere Mitteilungen über die Zusammensetzung dieses Öles durch Hinzufügen einiger neuer Körper vervollständigt.

So groß nun auch schon die Zahl der bis jetzt in diesem Öle teils sicher ermittelten, teils sehr wahrscheinlich gemachten Körper ist, so wird ein mit neuen Erfahrungen und größerem Aufwand an Material fortgeführtes Studium sicherlich noch weitere Verbindungen zu Tage fördern, die aber der Quantität nach nur eine untergeordnete Rolle spielen können.

Auch was die Geruchswirkung der Einzelbestandteile des Neroliöles anbetrifft, so ist es sicher, daß die jetzt bekannten Verbindungen diejenigen Komponenten sind, die in ihrer Gesamtheit das Aroma des Neroliöles hauptsächlich bedingen. Unter diesen ist es besonders der Anthranilsäuremethylester[2]), der für das Zustandekommen des Orangenblütengeruches von der größten Bedeutung, ja unentbehrlich ist.

---

[1]) Nach unseren Beobachtungen siedet 96%iges Geranylacetat bei 124°—125° unter 15 mm Druck. Bertram und Gildemeister geben 127,8°—129,2° bei 16 mm Druck an. Dies. Journ. [2] 49, 189 (1894).

[2]) Bericht von Schimmel u. Co., April 1899, S. 35; H. Walbaum, dies. Journ. [2] 59, 350 (1899); E. u. H. Erdmann, Ber. 32, 1213 (1899).

II. Über Petitgrainöl und das Phenylurethan des Linalools.[1])

Im Anschluß an die Untersuchung des Neroliöles haben wir uns auch mit der Zusammensetzung des Petitgrainöles beschäftigt. Das aus Paraguay stammende Produkt wies folgende Eigenschaften auf:

$d_{15°}$ 0,8912; α_D — 0° 36′; Verseifungszahl 125 = 47,25 % Ester berechnet auf Linalylacetat + Geranylacetat.

Das Öl begann unter Atmosphärendruck bei 157° zu sieden.

Die Dämpfe der zuerst übergehenden Tropfen brachten auf einem mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspahn eine kirschrote Farbe hervor, was auf die Gegenwart von Pyrrolderivaten hinweist. Mit den von 157°—166° siedenden Anteilen des Destillats konnte eine Furfurolreaktion auf Zusatz von salzsaurem Anilin erhalten werden. Nach dem Kochen und Destillieren über Natrium hatte die jetzt nach Pinen riechende Fraktion folgende Konstanten: Siedep. 160°—167°; $d_{15°}$ 0,8503; α_D — 13° 2′. Aus derselben ließ sich aber kein Nitrosochlorid gewinnen.

In einem von 160°—170° siedenden Teil schien Kamphen enthalten zu sein, obwohl durch Einwirkung von Eisessig und Schwefelsäure auf die Fraktion und nachfolgende Behandlung mit alkoholischem Kali dem Geruch nach Isoborneol entstanden war, ließen sich doch keine Kristalle desselben isolieren.

In den höher siedenden Terpenfraktionen wurde Dipenten aufgefunden. Die mehrfach über Natrium destillierte Fraktion zeigte noch eine geringe Rechtsdrehung: α_D + 2° 27′, und lieferte das bei 125° schmelzende Dipententetrabromid.

Andere Terpene (Phellandren, Terpinen) konnten in dieser Fraktion nicht aufgefunden werden.

Eine deutlich wahrnehmbare Fluorescenz des Öles, die namentlich in den höher siedenden Anteilen verstärkt auftrat, dürfte wohl von der Gegenwart einer kleinen Menge Anthra-

[1]) Vgl. Bericht von Schimmel u. Co., Okt. 1902, S. 65. Wir sind mit der Weiteruntersuchung zur Zeit noch beschäftigt.

nilsäuremethylesters herrühren. Außer diesem scheint aber noch ein anderer basischer Körper von charakteristischem starken Geruch in dem Öle vorzukommen. Wir erhielten Spuren eines solchen eigentümlich und stark riechenden Öles beim Ausschütteln der um 200° siedenden Fraktion mit verdünnter Schwefelsäure. Ferner wurden Linalool, d-Terpineol, Geraniol und Geranylacetat nachgewiesen.

Über das Vorkommen von Linalool, Geraniol und den Essigestern dieser Alkohole ist schon von Schimmel u. Co., Tiemann und Semmler[1]), Parry[2]) und Charabot und Pillet[3]) berichtet worden, während das Vorhandensein von Terpineol bisher noch nicht beobachtet wurde.

Das Terpineol wurde von uns aus einer von 88°—93° unter 8 mm Druck siedenden Fraktion isoliert. Nach fortgesetztem Fraktionieren derselben unter gewöhnlichem Druck erhielten wir einen bei 217°—221° siedenden Anteil (spez. Gewicht 0,9286 bei 15°; $\alpha_D + 30° 56'$), der im Kältegemisch erstarrte.

Die weiter gereinigte Verbindung schmolz bei 34° und lieferte das bei 112° schmelzende Phenylurethan.

Das d-Terpineol kommt demnach ebenso wie im Neroliöle auch im Petitgrainöle im freien Zustande vor. Zum Nachweis von freiem Geraniol diente eine bei 90°—96° unter 6 mm Druck siedende Fraktion, welche das bei 82° schmelzende Diphenylurethan bildete.

Das Geranylacetat, das als solches noch nicht isoliert ist, konnte von uns nach wiederholtem Fraktionieren in annähernd reinem Zustande gewonnen werden.

Die bei 109° bei 8 mm Druck siedende Fraktion hatte den ausgesprochenen Geruch des Geranylacetats und folgende physikalische Eigenschaften: $d_{15°}$ 0,9178; $\alpha_D + 1° 6'$; die Verseifungszahl betrug 266, aus welcher sich ein Gehalt von 93,4% Geranylacetat berechnet. Bei der Verseifung der Fraktion wurde Essigsäure[4]) und Geraniol vom spez. Gewicht 0,8830

[1]) Ber. 25, 1186 (1892); Bericht von Schimmel u. Co., April 1892, S. 23.
[2]) Bull. soc. chim. 17, 519 (1897). [3]) Das. 21, 74 (1899).
[4]) Analyse des aus der Essigsäure dargestellten Silbersalzes:
0,2031 g Substanz lieferten 0,1310 g Ag = 64,50%.
Berechnet für $C_2H_3O_2Ag$: = 64,67%.

bei 15° erhalten. Das Diphenylurethan desselben schmolz bei 82°.

Was den Nachweis des Linalools anbetrifft, so möchten wir hier über ein schön kristallisierendes Derivat dieses Alkohols berichten.

Es ist dies dessen Phenylurethan, das wir nach früheren vergeblichen Versuchen diesmal als wohl charakterisierte, bei 65° schmelzende Verbindung erhielten.

Ein Gemisch von 2—3 g der Linaloolfraktion mit etwas mehr als der berechneten Menge Phenylisocyanat wird ca. 1 Woche lang verschlossen sich selbst überlassen und alsdann das mit Kristallen von Diphenylharnstoff durchsetzte Reaktionsgemisch kurze Zeit mit Wasserdampf destilliert, um die nicht in Reaktion getretenen öligen Bestandteile zu entfernen. Nach dem Erkalten wird der aus Diphenylharnstoff und dem Phenylurethan bestehende Rückstand abfiltriert, getrocknet und einigemale mit Petroläther ausgekocht. Hierdurch erzielt man leicht eine Trennung der neuen Verbindung von dem in Petroläther fast unlöslichen Diphenylharnstoff. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels hinterbleibt das Urethan in nadelförmigen Kristallen, die nach dem Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol bei 65° schmelzen. Die Analyse gab folgende Zahlen:

I. 0,1420 g Substanz lieferten 0,1081 g H_2O und 0,3877 g CO_2.
II. 0,1350 g Substanz lieferten 0,1025 g H_2O und 0,3680 g CO_2.

Berechnet für $C_{17}H_{23}O_2N$:	Gefunden: I.	II.
C = 74,70	74,46	74,35 %
H = 8,44	8,46	8,44 „.

Soweit es mit dem bisher uns zur Verfügung stehenden Material möglich war, überzeugten wir uns, daß die Verbindung beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge sich zerlegt und hierbei einen Alkohol von dem Geruch und Siedepunkt des Linalools zurückbildet, der beim Oxydieren mit Chromsäuregemisch Citral liefert.

Es ist hiernach anzunehmen, daß die Verbindung wirklich ein Urethan des Linalools ist.

Dieses wird weiter dadurch bestätigt, daß wir denselben Körper aus Linaloolfraktionen verschiedenen Ursprungs er-

halten konnten, z. B. aus dem l-Linalool des Neroliöles, dem l-Linalool des Linaloeööles, dem d-Linalool (Coriandrol) des Corianderöles, und endlich aus dem inaktiven Linalool, das aus Geraniol entsteht, wenn dieser Alkohol mit Wasser im Autoklaven mehrere Stunden lang auf 200° erhitzt wird.[1])

Es sei noch bemerkt, daß mit Geraniol nach demselben Verfahren kein festes Phenylurethan erhalten werden konnte.

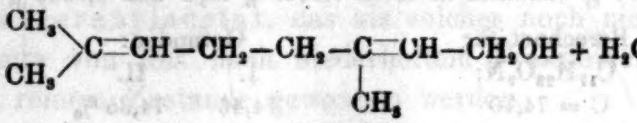
Da von dem Linalool bisher kein charakteristisches kristallisierendes Derivat bekannt war und man diesen Alkohol nur durch genaue Ermittelung seiner Konstanten und durch Oxydation zu Citral[2]) identifizieren konnte, so glauben wir, daß die hier besprochene Verbindung für den sicheren Nachweis vom Linalool sehr geeignet ist.

Folgende Tabelle zeigt eine Zusammenstellung der Eigen-

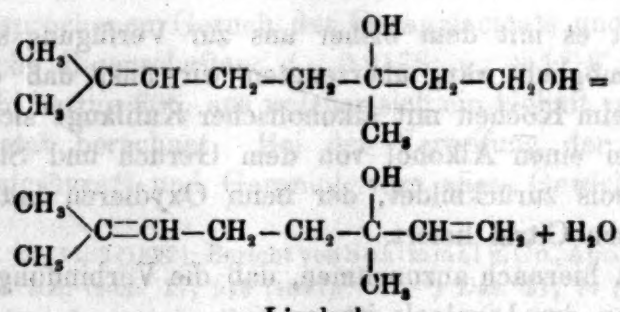
---

[1]) Die Umwandlung von Geraniol in Linalool ist von dem einen von uns schon im Aprilbericht von Schimmel u. Co., 1898, S. 25 mitgeteilt und jetzt mit dem gleichen Erfolge wiederholt worden. Zur Verwendung kam chemisch reines, aus der Chlorcalciumverbindung regeneriertes Geraniol. Die Umlagerung ist jedoch keineswegs quantitativ. Neben viel unverändertem Geraniol findet man nach etwa 10stündigem Erhitzen im Autoklaven hauptsächlich Terpene (Dipenten; nach Naschold, Inaug.-Diss., Göttingen 1896), und nach dem Geruch zu urteilen, auch etwas Terpineol vor. Das Wasser enthielt eine noch nicht näher untersuchte organische Säure.

Man kann die Wechselwirkung zwischen Geraniol und Wasser schematisch vielleicht in folgender Weise deuten:



Geraniol.



Linalool.

[2]) Bericht von Schimmel u. Co., April 1892, S. 23; Bertram und Walbaum, dies. Journ. [2] 45, 600 (1892).

schaften von Linalool verschiedener Herkunft, die sämtlich das kristallisierte Urethan lieferten.

Wir gedenken auch den Versuch, aus dem Urethan den Alkohol zu regenerieren, zu wiederholen, um das so gewonnene Linalool mit dem bisher nur durch fraktionierte Destillation von seinen Begleitern getrennten Linalool zu vergleichen.

Tabelle.

Linalool aus	Siedepunkt bei gewöhnlichem Luftdruck	$d_{18°}$	α_D	Schmelzpunkt des Phenyl-urethans
Petitgrainöl	200°	0,8712	− 3° 14′	65°
Neroliöl	199°—200°	0,8714	− 7° 51′	65°
Linaloeöl	196°—199°	0,8715	−14° 7′	65°—66°[1]
Corianderöl	197°—199°	0,8687	+12° 51′	65°
Geraniol[2]	197°—199°	0,8740	± 0°	63°—64°

Miltitz bei Leipzig, im Februar 1903.

---

[1]) Die Zusammensetzung $C_{17}H_{23}O_2N$ wurde auch hier durch die Analyse bestätigt:

0,1589 g Substanz gaben 0,1218 g H_2O und 0,4365 g CO_2.

	Berechnet für $C_{17}H_{23}O_2N$:	Gefunden:
C	74,70	74,91 %
H	8,44	8,51 „

[2]) Die zur Verfügung stehende Substanzmenge war nur gering und schwer von klebrigen Verunreinigungen zu trennen. Der Schmelzpunkt wurde deshalb in diesem Falle etwas niedriger gefunden.

Nochmals ψευδάργυρος und seine vermeintliche Identität mit Zink;

von

Paul Diergart.

In dieser Zeitschrift 1902, N. F. Bd. 66, S. 339—345 hatte ich „Die ψευδάργυρος-Frage vom chemisch-metallurgischen Standpunkte“ besprochen. Unter gleichzeitiger Berücksichtigung der in Frage stehenden philologischen und naturwissenschaftlichen Disziplinen habe ich versucht, die Wiedergabe jenes altgriechischen Wortes mit „Zink“ als unhaltbar nachzuweisen. Auch hatte ich die mir bekannt gewordenen Erörterungen zu Rate gezogen, die jene Übersetzung samt der zu Grunde liegenden Stelle κατ' ἐξοχήν bei Strabo in der Fachliteratur hervorgerufen hat. Dabei ist mir die chemische Besprechung mit einem dem meinigen entgegengesetzten Resultate des Herrn Dr. O. Helm in den „Verhandlungen d. Berliner Ges. f. Anthropol. u. s. w.“, Sitzung vom 19. Okt. 1895, S. 622 und 623, bis vor kurzem entgangen. Im Interesse der Sache erlaube ich mir, die Erörterungen jenes Herrn mit den meinigen zu vergleichen. Dies ist um so eher am Platze, als Herr Helm in neuerlichen altdakischen Zinkfunden aus Siebenbürgen den strabonischen ψευδάργυρος gefunden zu haben glaubt, ebendaselbst S. 623. Damit würde die Deutung des Wortes mit „Zink“ eine wesentliche archäologische Stütze erhalten, und die Kenntnis des metallischen Zinkes zur Zeit Strabos, also im späteren Altertume, wäre literarisch und archäologisch so gut wie gesichert. Dem steht aber der Standpunkt der bisherigen wissenschaftlichen Forschung gegenüber, welche die Kenntnis des Metalles frühestens in den Anfang des 16. Jahrhunderts nach Chr. verlegen kann. Es bedarf deshalb der eingehendsten Untersuchungen dieser für die Geschichte des Zinkes so wesentlichen Faktoren. Meine im Gange befindliche Untersuchung über das Altdakische jener erwähnten Zinkfunde

läßt diese Datierung zur Zeit nicht beweiskräftig erscheinen. Ich werde in den „Mitteilungen z. Gesch. d. Med. u. d. Naturwissenschaften“ (Hamburg, L. Voss) des Näheren darauf zurückkommen.

Hier nur zum literarischen ψευδάργυρος. Ich muß den geehrten Leser bitten, den griechischen Urtext des Strabo mit meiner Übersetzung, s. o. S. 340, einsehen zu wollen, da der Raum ihre Wiedergabe hier nicht gestattet. Herr Helm äußert sich über den ψευδάργυρος (s. o. S. 622) wie folgt: „Namentlich der letzte Satz des Strabo deutet darauf hin, daß in Pseudargyros Zink gesucht werden muß. Aus der Beschreibung geht, meiner Ansicht nach, ferner hervor, daß der Pseudargyros nicht aus Galmey (kohlensaurem Zinkoxyd) bereitet wurde, sondern aus Zinkblende (Schwefelzink); denn wenn der erstere als Rohmaterial diente, würde kein zweifacher Prozeß, wie ihn Strabo beschreibt, vorgenommen worden sein, sondern ein einfacher Reduktionsprozeß mit Kohle würde genügt haben, das Zink abzuscheiden. Dagegen ist bei der Bereitung des Zinks aus Schwefelzink ein doppelter Prozeß erforderlich, den Strabo ziemlich deutlich beschreibt. Er sagt: „Es findet sich in Andeira ein Stein, der gebrannt zu Eisen wird.“ Hierunter verstehe ich den Röstprozeß, welcher aus der natürlich vorkommenden Zinkblende durch Brennen und Rösten an der Luft den größten Teil des Schwefels entfernt. Bei dieser Prozedur wird die Zinkblende das äußere Ansehen von Eisen angenommen haben, umsomehr, als manche Zinkblende noch Eisenspat oder ein anderes Eisenerz enthält und dann beim Brennen dem Eisen äußerlich sehr ähnlich wird. Dieses Röstprodukt wurde dann, wie Strabo sagt, „mit einer Art Erde zusammengeschmolzen, dann tropft das Scheinsilber ab.“ Hierunter ist das Zusammenschmelzen des Röstproduktes mit gewöhnlicher oder erdiger Kohle zu verstehen, ein Reduktionsprozeß, der das Metall abscheidet. Wegen der Flüchtigkeit des Zinks wird diese letztere Prozedur in Gefäßen bewirkt worden sein, welche nach ihrer Beschickung mit einem Deckel gut verschlossen werden konnten. Diese Gefäße waren dann wohl am Boden mit einem Abzugsrohre versehen, aus welchem die entwickelten Zinkdämpfe ihren Ausweg fanden und sich kondensieren konnten. Aus dem

Rohre tropfte das ausgeschmolzene und kondensierte Metall ab."

Zunächst zur Betrachtung des Gegenstandes vom Gesichtspunkte der Zinkgewinnung. Herr Helm legt mit Recht Wert auf den zweifachen Prozeß, indem er die Partikel εἶτα in der zweiten Zeile des griechischen Textes temporal auffaßt und ihre Übersetzung mit „dann = darauf" ganz besonders ins Auge faßt. Ich kann Herrn Helm in seiner Auffassung des εἶτα an dieser Stelle vom obigen Gesichtspunkte nur beipflichten, mich indes seiner chemischen Begründung nicht anschließen. Bei der Zinkgewinnung kommen nur die Blende (ZnS), der Galmei ($ZnCO_3$) und Kieselzinkerz (Zn_2SiO_4, H_2O ungefähr) in Frage[1]), ganz vereinzelten Falles mag auch der Eisenzinkspat (Zn, Fe, Mn, Ca, Mg)CO_3 hier in Betracht kommen.

Bei dem trockenen Verfahren der Zinkdarstellung — und um dies kann es sich hier ohne Zweifel nur handeln — sind immer zwei Prozesse nötig, gleichgültig, welches Erz das Ausgangsmaterial bildet. Zuerst wird das Erz geröstet und dann erst das entstandene Oxyd reduziert. Bei der Blende leuchtet dies sofort ein, der Galmei hingegen verlangt eine kleine Besprechung, zumal die anzusetzende Gleichung $2ZnCO_3 + C = Zn_2 + 3CO_2$ augenscheinlich keine Schwierigkeiten vermuten läßt. Der Galmei enthält aber einen mehr oder weniger großen Gehalt an Wasser. Dieses würde mit der freiwerdenden Kohlensäure bei direkter Reduktion mit Kohle zu viel Wärme verbrauchen und die Zinkdämpfe großenteils wieder oxydieren, indem der Wasserstoff dabei frei wird: $Zn_2 + 2H_2O = ZnO + 2H_2$. Allerdings würde ein von Druck und Temperatur abhängiger Gleichgewichtszustand zwischen den Wasser- und Zinkdämpfen, solange die Gase keinen Ausweg haben, entstehen, indem der Wasserstoff in statu nascendi das Oxyd wieder zu Metall reduziert. Die metallische Ausbeute wird bei direkter Reduktion mit Kohle jedenfalls eine noch viel

[1]) Vgl. Adalb. Rössing „Die Gesch. d. Metalle", Berlin, Simion, 1901; Preisschr. d. Ver. z. Bef. d. Gewerbfleißes. In Sachen ψευδάργυρος begnügt sich der Herr Verfasser mit der Wiedergabe der Ansichten von Franz und Hofmann, die ich in meiner ersten Arbeit über diesen Gegenstand besprochen habe.

schlechtere sein, als sie ohnehin schon bei dem trockenen Verfahren ist: eine erfahrungsgemäß anerkannte Tatsache, welche die Metallurgie neuerdings zum nassen und elektrolytischen Verfahren hat Zuflucht nehmen lassen. Mithin wäre also die temporale Auffassung von εἶτα chemisch auch dann denkbar, wenn der Galmei das Ausgangsmaterial in Andeira gebildet hätte.

Die mineralogische Seite der Sache mit Berücksichtigung der in Frage stehenden Örtlichkeit, die ich in dieser Zeitschr. 1902, S. 342 behandelt habe, legt indes die Wahrscheinlichkeit nahe, und darin stimme ich Herrn Helm zu, daß in diesem Falle eher die Blende und zwar eisenhaltige vorgelegen haben mag, die Strabo mit λίθος bezeichnet. Sie wird geröstet und ergiebt chemisch ein Gemisch von Zink- und Eisenoxyd, nach Strabo σίδηρος. Daß dieses „Gemisch" das äußere Ansehen des Eisens angenommen haben sollte, erscheint mir nach Inaugenscheinnahme ähnlicher metallurgischer Vorgänge nicht wahrscheinlich, trotzdem Metalloxyde zuweilen metallisches Aussehen annehmen, z. B. Kobaltoxyd. Wäre der σίδηρος hier kein richtiges Eisen gewesen, was sich bei seiner Verwertung in Rücksicht auf seine Wichtigkeit zu Strabos Zeit bald herausgestellt haben würde, so würde Strabo den Stoff selbst narrata referens, und das tut er wohl, kaum mit σίδηρος bezeichnet haben, abgesehen davon, daß ihm bei unverstandenen Ausdrücken der Realien Wendungen und Ausflüchte, wie z. B. τις γῆ, in der folgenden Zeile nicht fremd sind.

Strabos fehlende Erwähnung der Atem raubenden und unangenehmen schwefligen Säure, die bei dem Rösten der Blende frei wird, mag nicht für die Verwendung der Blende sprechen.

Die τις γῆ (gewisse Erde) zu Anfang des folgenden Satzes hält Herr Helm für „gewöhnliche oder erdige Kohle". Die Reduktion des Zinkoxydes zu Metall kann nur in verschlossenen Öfen vor sich gehen, worauf auch Herr Helm hinweist. Es fragt sich nur, ob wissenschaftlich begründete Beweise für den Verschluß vorliegen. Auch die Überreste antiker Schmelzöfen können hier als Quelle dienen, da nach Blümner (s. o.) Bd. 4, S. 221 ff. Andeutungen über die

Bauart jener Öfen bei den alten Schriftstellern nicht bekannt sind. Aber auch die antike Ethnologie hat für solche Verschlüsse zur Zeit keine Nachweise. Hierbei fällt mir die Stelle bei Plinius Hist. Natural. 34, 22 auf. Dort ist von der Darstellung des Zinkoxydes aus Galmei die Rede, und es wird erzählt, daß der zarteste Teil der Materie (ZnO) durch die Glut und das Gebläse ausgetrieben wird. Einige Zeilen weiter heißt es, daß derjenige Teil (des Zinkoxydes nämlich) am lockersten sei, welcher sich an der Flammenmündung selbst ansetzt, dort, wo die Flammen herausschlagen, der innere Teil, der vom Gewölbe herabhänge, sei der beste, u. s. w.[1]) Mag die Bedeutung dieser Stellen für einen eventuellen Verschluß der antiken Schmelzöfen im allgemeinen und der andeirischen im besonderen wesentlich sein oder nicht, jedenfalls ist zur Zeit die Annahme eines Verschlusses wissenschaftlich nicht begründet und damit ein Hauptfaktor der Zinkdestillation nicht gegeben.

Die Deutung von τις γῆ als „gewöhnliche oder erdige Kohle" stellt sich selbst die Frage, weshalb Strabo dann nicht das einfache, ihm bekannte Wort ἄνθραξ an diese Stelle gesetzt hat.

Ἄνθραξ ist mir allerdings nur im Sinne von Glutkohle bekannt, aber nach Plinius H. N. 33, 94 s. o. ist auch meist nur Kohle von Fichtenholz zur Metallschmelze verwandt worden.[2]) Im übrigen erscheint es mir auch denkbar, daß

---

[1]) Plin. H. N. Ed. C. Mayhoff, Leipzig, Teubner, 1897, S. 198, Lib. 34. 10 (22), . . ., sic rursus in fornacibus existit alia (scil. cadmea), quae originis suae nomen recipit. fit autem egesta (eig. hinausgeschafft) flammis atque flatu tenuissima parte materiae et camaris (Gewölbe) lateribusque fornacium pro quantitate levitatis adplicata. tenuissima est in ipso fornacium ore quam flammae eructarunt (auswerfen, von sich geben), appellata capuitis, exusta et nimia levitate similis favillae (leichte, noch glimmende Asche). interior optuma, camaris dependens et . . . .

[2]) Plin. s. o. S. 137. Lib. 33, 30 (94). — Pineis optume lignis (wohl im Sinne von Holzkohle zu verstehen) aes ferrumque funditur, sed et Aegyptio papyro (d. h. die Kohlen seiner Wurzel), paleis aurum. — Theophr. H. pl. V, 9, 2 nennt Wallnuß und Eichenholz, Strabo erwähnt XVI, p. 742 Dattelkerne zum Heizen in den Gegenden am Euphrat, wo das Holz seltener war. Nach Theophr. lapid. 16 sind in Ligurien und in Elis (bei Olympia) Braunkohlen zur Schmiedearbeit ver-

Strabo den Zusatz der Kohle als Reduktionsmittel der Selbstverständlichkeit wegen nicht besonders zu erwähnen für nötig erachtet hat.

Es möge betont werden, daß z. B. Eisenerze häufig leicht reduziert werden können und offen an der Erdoberfläche auftreten, so daß noch heute wilde Volksstämme bei Anlegung von Feuerstätten durch Zufall leicht auf das entstehende Metall aufmerksam werden und sich demgemäß dasselbe mit den allereinfachsten Mitteln herstellen. a. Andree, „Die Metalle bei den Naturvölkern", Leipzig 1884. Ich neige dazu, unter der τις γῆ ein Flußmittel, und zwar zerkleinertes Zinkerz zu verstehen, das mit Kohle vermischt gewesen ist, umsomehr als nach Plinius, H. N. 34, 22, wie ich lese, der fossile Galmei zum Gusse nötig gewesen ist.[1]) Wenn τις γῆ Galmei allein gewesen wäre, würde Strabo sicherlich das ebenso alte wie einfache καδμεῖα vorgezogen haben.

Selbst wenn nun aber die Pseudozinköfen von Andeira nach Herrn Helms Annahme oben gut verschlossen gewesen sind, so würde ich dennoch die Kondensation und Destillation der Zinkdämpfe bezweifeln. Das von Herrn Helm angenommene „Abzugsrohr" am Boden des Ofens würde vielleicht mit dem wissenschaftlich verbürgten Stichloche (s. Blümner, 4, S. 226 oben) in Beziehung zu bringen sein, aus dem man das geschmolzene Metall wie heute hat abfließen lassen, wenngleich die Kondensation der Zinkdämpfe kaum durch ein einfaches Abzugsrohr ohne Sammelbehälter irgend welcher Art hat stattfinden können. Ethnologische Beweise hierfür fehlen. Was aber das unten austretende Metall anbelangt, so dürfte es aus Gründen des spezifischen Gewichtes ebenfalls kein Zink, sondern eher Eisen gewesen sein, weil nach Lage der Sache sicherlich eisenhaltige Zinkerze, oder besser gesagt zinkhaltige Eisenerze vorgelegen haben. Es steht bei

---

wandt worden. Mineralogische Bestätigung dieser Angabe s. Blümner, Bd. 4, S. 216, Anm.

[1]) Plin. s. o. S. 198. Lib. 34 10 (22): plura autem genera (scil. cadmeae) sunt. namque ut ipse lapis, ex quo fit aes, cadmea vocatur, fusuris (fusura, ae, fem., das Gießen, Schmelzen der Metalle) necessarius, ...

Strabo auch nichts, wo der ψευδάργυρος entsteht. Es ist auch nicht nötig, daß man sich beim Worte ἀποστάζει an die übliche Wiedergabe durch „Abtropfen" allzusehr anklammert. Das hier transitive ἀποστάω dürfte dem lat. avello gleichzusetzen sein und hier mehr die Bedeutung von „herausziehen" haben, eine Übersetzung, die ich mit Rücksicht auf die spezifischen Gewichtsverhältnisse von Zink und Eisen ebenso wie auf die häufige Anlage der Öfen im Boden derart, daß der Beschauer in den Schacht hineinsieht, an dieser Stelle für sinnentsprechender halte, als die mit „Abtropfen", zumal die erhaltenen Schachte geräumig genug sind, um ein Übertreten des flüssigen Metalles über den oberen Rand zu vermeiden und die innere Auskleidung mit Ton ein Durchtreten und Abtropfen von Metall kaum zugelassen hätte.

Durch den Verlauf des ganzen Vorganges im Sinne der Zinkdarstellung und durch die Gewinnung des Metalles selbst wäre die Nutzbarmachung desselben im täglichen Leben durch Umschmelzen u. s. w. nicht nur geboten gewesen, sondern es würde eine mannigfache Anwendung desselben die Folge gewesen sein. Die internationale Literatur vom Altertume bis in die Zeiten des 30jährigen Krieges, die Archäologie und die antike Ethnologie würden sicher nicht den wissenschaftlichen Nachweis bis heute schuldig bleiben, selbst wenn auch viele Zinkgegenstände im Laufe der beiden seitdem verflossenen Jahrtausende als Staub (Oxyd) in die Erdkruste übergegangen wären.

Einen anderen Eindruck macht die dunkle Stelle vom Standpunkte der Eisengewinnung, den ich des Näheren, s. o. S. 343 ff. wiederzugeben versucht habe. Ich sehe in dem von Strabo beschriebenen Vorgange in der Hauptsache seine unklare Vorstellung von dem Verhüttungsprozesse des andeirischen Eisens. Dabei findet der zinkhaltige (s. o. S. 341 Mitte) ψευδάργυρος Erwähnung, den ich s. o. S. 343 versucht habe, mit dem unbrauchbaren Hartzink (Zinkeisen-Legierung) gleichzustellen. Dieses könnte im besten Falle bei der Messingdarstellung verwandt worden sein, die damals bekannt gewesen ist (s. meine Ausführ. in d. Zeitschr. f. angew. Chem. 1903, S. 511 ff.), im übrigen dürfte

man es bei Seite geworfen haben, wie heute auch noch (s. o. S. 344 oben).

In diesem Lichte scheint mir der erste Satz Strabos „ἔστι δὲ λίθος περὶ τὰ Ἄνδειρα, ὃς καιόμενος σίδηρος γίνεται·“, summarisch die andeirische Eisengewinnung hervorheben und die weiteren beiden Sätze ihre metallurgische Eigentümlichkeit betonen zu sollen. Bei dieser Auffassung würde εἶτα mehr die auch übliche Bedeutung von δὲ erlangen und mehr oder weniger ein unwesentliches Beiwort zur Verbindung beider Sätze darstellen, umsomehr als Strabo δὲ im ersten Satze sagt und zu Anfang des zweiten Satzes möglicherweise denselben Ausdruck nicht sogleich wieder hat anwenden wollen. Das auffallende Fehlen einer Bemerkung an jener Stelle über die Belästigung der Schmelzer durch die schweflige Säure, worauf ich bereits aufmerksam gemacht habe, mag es zweifelhaft erscheinen lassen, ob bei der Röstung überhaupt ein Sulfid vorgelegen hat. Die Tatsache, daß bei der Eisengewinnung nach Rössig a. a. O. S. 87 hauptsächlich Rot-, Braun-, Magnet-, Spat- und Kieseleisenstein, demnach selten oder überhaupt nicht das Sulfid, der Schwefelkies, zur Verwendung gelangte, läßt vielleicht die fehlende Bemerkung Strabos erklärlich erscheinen.

Die wiederholten Versuche, dem Zeitalter des Strabo die Kenntnis des metallischen Zinkes zuzuschreiben, erscheinen mir nach alledem nicht stichhaltig. Auch die Versuche des Herrn S. Bibra in seinen „Bronzen und Kupferlegierungen der alten Völker“, S. 36, lassen mich aus denselben und ähnlichen Gründen den ψευδάργυρος **nicht** als **Zink** anerkennen. Herr O. Schrader spricht in seinem „Reallexikon der indogermanischen Altertumskunde“, Straßburg, Trübner, 1901, S. 540, ebenfalls die Ansicht aus, daß den Alten das metallische **Zink nicht bekannt** gewesen sei. Herr J. A. E. Schmidt führt in seinem neugriechischen Wörterbuche, Leipzig, Schwickert, 1825—1827, ψευδάργυρος nicht an, übersetzt vielmehr das nhd. „Zink“ mit ὁ κίγκος, τὸ ἀντιμώνιον ὑλικόν, ἡμιμέταλλόν τι.

Es besteht überhaupt in letzter Zeit das Bestreben, die erste Zinkgewinnung wesentlich vorzudatieren. Im Jahre 1893 hat Herr Abdul-Chalig Achundow in seiner geschichtlich-

pharmakologischen Inaugural-Dissertation an der Kaiserl. Universität Dorpat über den „Liber fundamentorum pharmacologiae des Abu Mansur Muwaffak ben Ali Harawi" nebensächlich den Persern des 10. Jahrhunderts nach Chr. den Gebrauch von Zinkwannen zuzuschreiben versucht.

Die von Herrn Dr. F. C. Andreas und mir angestellte eingehende Untersuchung läßt indes nichts für Zink, wohl aber alles für Kupfer in diesem Falle sprechen. Die „Mitteilungen zur Geschichte der Med. u. d. Naturwissenschaften" (Hamburg-Leipzig, Voss) werden auch hierüber Näheres bringen.

Berlin, im Februar 1903.

Ein Beitrag zu den Substitutionsgesetzen bei aromatischen Verbindungen;

von

Hugo Kauffmann.

(Mitteilung aus dem Laboratorium für allgemeine Chemie der Technischen Hochschule zu Stuttgart.)

Im Septemberheft dieses Journals erschien ein sehr interessanter Versuch Flürscheims, die Substitutionsvorgänge im Benzol- und Naphtalinkern zu erklären.[1]) Diese Arbeit ist für mich von besonderem Wert, da ich mich schon seit längerer Zeit mit einem ähnlichen Thema befasse. Darum erscheint es mir erforderlich, denselben Gegenstand auch von meinem Gesichtspunkt aus zu beleuchten. Die darzulegende Auffassung steht in keinem Widerspruche zu der Flürscheims und könnte vielleicht eher als eine Ergänzung derselben angesehen werden

1. Sobald von Substitutionsvorgängen die Rede ist, ist zu beachten, daß es sich nicht nur um die Stellung oder den

[1]) Dies. Journ. [2] 66, 321.

chemischen Ort, in welchen ein neuer Substituent eintritt, handelt, sondern gleichzeitig um die ebenso wichtige Frage, geht die Substitution leicht oder schwer vor sich. Es genügt z. B. nicht zu wissen, daß die Aniline vorzugsweise in ortho- und para-, die Nitrobenzole vorzugsweise in meta-Stellung substituiert werden; man muß unbedingt noch berücksichtigen, daß die ersteren sehr leicht, die letzteren dagegen sehr bedeutend viel schwieriger einer Substitution unterliegen. Man muß unabweislich noch die Tatsache in Rechnung ziehen, daß die Aminogruppen das Ringsystem des Benzols lockern und allen möglichen chemischen Einflüssen sehr zugänglich machen, daß hingegen die Nitrogruppen gerade das Gegenteil bewirken, daß sie gerade den Benzolring allen Einflüssen verschließen. Um dies letztere zu zeigen, ist nur nötig, an die Schwierigkeit der Herstellung mehrfach nitrierter Benzole und an die außerordentlich geringe Neigung nitrierter Kohlenwasserstoffe zur Kondensation mit Aldehyden zu erinnern.

In jedem Benzolderivate wirken also die am Kerne hängenden Substituenten bestimmend für das chemische Verhalten des Ringes. Unabhängig von jeglicher Spekulation über die Konstitution des Benzols erkennt man, daß das Ringsystem des Benzols je nach der Natur dieser Substituenten in verschiedenen Zuständen auftreten kann. Die Verschiedenheit der Zustände bedingt die Verschiedenheit des chemischen Verhaltens. Die Anzahl der möglichen Zustände muß ebenso groß sein, wie die der Benzolderivate; denn a priori ist nicht einzusehen, daß mehrere Benzolabkömmlinge ein und denselben Zustand haben werden.

2. Welche Mittel besitzen wir zur genaueren Charakterisierung des Zustandes eines Benzolderivates?

Zur Zeit sind nur zwei Methoden, beide physikalisch-chemischer Natur, bekannt und ausgearbeitet. Die erste Methode habe ich vor vier Jahren unabhängig von irgend welcher theoretischen Erwägung ganz durch Zufall aufgefunden.[1]) Sie ist anwendbar auf alle verdampfbare oder nur unter ganz geringer Zersetzung destillierende Stoffe. Sie beruht darauf, daß die Intensität des violetten Leuchtens, welches die Dämpfe

[1]) Z. phys. Chem. 26, 719; 27, 519; 28, 688; Ber. 33, 1725 (1900).

vieler aromatischer Stoffe unter dem Einfluß von Teslaströmen zeigen, ein Maßstab der Zustände ist.

Die zweite Methode, die sich auf Untersuchungen W. H. Perkins gründet, ist viel allgemeiner anwendbar, da sie sich auf Flüssigkeiten, event. auch auf gelöste Stoffe bezieht.[1]) Überdies hat sie den Vorteil, auch dann noch Aufschluß zu geben, wenn man es mit leuchtunfähigen Stoffen zu tun hat. Nach dieser zweiten Methode hat man die magnetische Molekularrotation eines Stoffes zu ermitteln und zu sehen, um wie viel die beobachtete Rotation größer ist als die berechnete. Diese Differenz, die magneto-optische Anomalie genannt wird, ist gleichfalls ein Maßstab der Zustände.

Die nach diesen beiden, von einander abweichenden Methoden erhaltenen Resultate decken sich im wesentlichen.

Mit der Ausarbeitung einer dritten Methode, bei welcher zwischen Zustand und Farbe bestehende Beziehungen benützt werden, bin ich augenblicklich beschäftigt.

Nachstehend gebe ich eine Tabelle der magneto-optischen Anomalie der bekannteren Benzolderivate. Die Zahlen sind so berechnet, daß die magneto-optische Anomalie des Benzols gleich Null gesetzt wurde.

Tabelle I.

Dimethyl-p-phenylendiamin	10,967	Brenzkatechin	1,350
Diäthylanilin	8,816	Pyrogallol	1,163
Dimethylanilin	8,587	Phenol	0,662
Dimethyl-p-toluidin	7,518	Äthylbenzol	0,084
o-Phenylendiamin	6,165	Benzol	± 0,000
m-Phenylendiamin	5,617	Brombenzol	— 0,086
o-Anisidin	5,250	Benzaldehyd	— 0,196
p-Anisidin	4,834	Benzonitril	— 0,201
o-Toluidin	3,922	Äthylbenzoat	— 0,382
Anilin	3,821	Acetophenon	— 0,560
p-Toluidin	3,069	Benzoylchlorid	— 1,116
Hydrochinondimethyläther	2,999	o-Nitrotoluol	— 1,730
m-Toluidin	2,932	Nitrobenzol	— 2,152
Acetanilid	1,949	p-Nitrotoluol	— 2,321
Diphenyl	1,622		

Leuchtfähig unter dem Einfluß von Teslaströmen sind alle Stoffe, deren Werte größer als 1 sind, also bis zum Pyrogallol.

[1]) Ber. 34, 682 (1901).

Die Intensität des Leuchtens läuft ungefähr parallel mit den angeschriebenen Zahlen.

3. Die Tabelle ist sehr lehrreich, denn sie ist ein ziemlich getreuer Spiegel des chemischen Verhaltens. An der Spitze marschieren solche Stoffe, die außerordentlich reaktionsfähig sind, so sehr, daß sie sich schon an der Luft oxydieren. Die Neigung zur Substitution und die zur Kondensation mit Aldehyden ist sehr groß. Substitution findet nur in p- und o-Stellung statt.

In dem Maße, wie man in der Tabelle herabsteigt, stößt man auf Stoffe von geringerer Reaktionsfähigkeit, d. h. auf Stoffe mit widerstandsfähigeren Ringen. Die Substitutierbarkeit in p- und o-Stellung bleibt erhalten bis zum Brombenzol, also bis zu dem Werte — 0,086. Alle nachfolgenden Stoffe, die zum Teil sehr große negative Werte aufweisen, werden in m-Stellung substituiert. Aus dem Verhalten anderer nicht in die Tabelle aufgenommenen Stoffe kann man schließen, daß die Grenze noch etwas tiefer liegt, wahrscheinlich bei — 0,150.

Aus der Tabelle geht also aufs deutlichste hervor, daß die Fähigkeit des Substituiertwerdens in para-ortho oder in meta eine Funktion ist des Zustandes des Ringsystems.

4. Durch Salzbildung tritt bei Aminen eine gewaltige Verschiebung ein. In nachstehender Tabelle sind für einige Amine und Chlorhydrate die magneto-optischen Anomalien zusammengestellt. Bei der Berechnung habe ich mich ähnlicher Zahlen bedient, wie sie Perkin bei der Salzbildung aliphatischer Amine beobachtete.[1]) Um aber sicher zu gehen, habe ich als Äquivalent für den bei der Salzbildung durch Salzsäure eintretenden Zuwachs der Rotation nicht den größten Wert gewählt, sondern nur die Zahl 4. Infolge dessen dürften die für die Chlorhydrate berechneten Werte der magneto-optischen Anomalie noch etwas zu groß sein, d. h. die Zustandsverschiebung ist noch größer, als durch die Tabelle zum Ausdruck kommt.

---

[1]) Journ. of the chem. Soc. 55, 680 (1889).

Tabelle II.

	Magneto-optische Anomalie der freien Base	des Chlorhydrats
Dimethyl-o-toluidin	3,293	— 0,019
Anilin	3,821	0,139
Dimethyl-p-toluidin	7,518	— 0,259
Dimethylanilin	8,587	0,025

Diese gewaltige Verschiebung, welche die Amine bei der Salzbildung erleiden, erklärt das von der freien Base abweichende Verhalten der Salze. Der Zustand des Ringsystems ist durch die Verbindung mit der Säure so sehr geändert, daß er nunmehr ungefähr dem des Benzaldehyds oder dem von in Tabelle I noch tiefer stehenden Stoffen entspricht. Dadurch wird die Substitution des Anilinsulfates in m-Stellung begreiflich, und verständlich wird auch die sehr viel größere Beständigkeit der Salze von noch so sehr zersetzlichen Aminen.

Nach allem diesem wird man also sicher behaupten dürfen, daß die Wirkung der Aminogruppe auf das Ringsystem des Benzols durch die Salzbildung nicht nur aufgewogen, sondern auch überwogen werden kann.

5. Noch ist darauf aufmerksam zu machen, daß bei Phenolen durch Salzbildung mit Alkalien der Charakter der Verbindung ebenfalls einer sehr starken Veränderung unterliegt. Während eine große Anzahl von Stoffen, wie etwa Pyrogallol, Hydrochinon u. s. w. als freie Phenole ziemlich beständig sind, kann das Gleiche für die Salze nicht mehr behauptet werden. Die Salze oxydieren sich an der Luft ziemlich schnell. Dies rührt davon her, daß bei der Salzbildung, ähnlich wie bei Aminen, nur im umgekehrten Sinne, eine außerordentliche Verschiebung des Zustandes erfolgt. In der Tabelle I rücken bei der Salzbildung die Phenole ein großes Stück nach aufwärts, also zu den reaktionsfähigsten Stoffen hin.

Einwirkung von Kohlenoxychlorid auf p-Amidophenol;

von

P. Schönherr.

(Vorläufige Mitteilung.)

Diese Einwirkung lieferte ein faßbares Reaktionsprodukt, wenn in folgender Weise gearbeitet wurde. Je 3—4 g getrocknetes p-Amidophenol wurden mit 75—90 g einer gesättigten Lösung von $COCl_2$ in Xylol 8—10 Stunden lang im Bombenrohr auf 210°—220° erhitzt. Darauf wird der Rohrinhalt, welcher aus einer dunkelbraunen Flüssigkeit und braunschwarzen festen Massen besteht, in einem Rundkolben am Rückflußkühler erst gelinde, dann zum lebhaften Sieden erhitzt. Nachdem auf diese Weise das unangegriffene Kohlenoxychlorid entfernt ist, wird die Flüssigkeit durch Filtration von den schwärzlichen Massen, welche jedenfalls aus p-Amidophenol bestehen, das durch die hohe Temperatur geschwärzt ist, getrennt. Nunmehr wird die Flüssigkeit der Destillation unterworfen, bis das Thermometer 165° anzeigt; die weitere Destillation, sowie die Reinigung der erhaltenen Fraktionen geschieht im Vakuum. Es wurde schließlich ein Produkt erhalten, welches von 133°—135° bei 17 mm Druck überdestilliert. Dasselbe ist auf Grund der Analysen als ein „chlorkohlensaures p-Phenylisocyanat" anzusprechen, und ist im Sinne folgender Gleichung entstanden:

$$p\text{-}OHC_6H_4.NH_2 + 2COCl_2 = NCO{-}C_6H_4OCOCl + 3HCl.$$

Der Körper bildet eine weiße wachsartige Masse, welche bei 36°—37° schmilzt. Er löst sich leicht in Äther und Benzol auf. Sein Geruch ähnelt demjenigen des Chlorkohlensäureesters, erinnert aber auch an den des Phenylisocyanats und greift in gleicher Weise wie das letztere die Augenschleimhäute an.

Im folgenden sei durch einige Reaktionen die Natur des Körpers, welchen wir sowohl als ein Derivat des Phenyliso-

cyanats, als auch als Chlorkohlensäureesterabkömmling auffassen können, bewiesen.

Einwirkung von Phenol auf chlorkohlensaures p-Phenylisocyanat.

Molekulare Mengen von Phenol und $NCO.C_6H_4.OCOCl$ werden in einem Paraffinbade allmählich auf 160° erhitzt, welche Temperatur eine Stunde lang beibehalten wird. Nach dem Erkalten resultiert eine dunkelbraune, etwas klebrige Masse; dieselbe wird am besten zunächst aus Benzol umkristallisiert und dann zur weiteren Reinigung in wenig Benzol gelöst und mit Petroläther gefällt. Hierbei erhält man glänzende, gelblichweiße Blättchen vom Schmelzp. 143°—144°. Auf Grund der Analyse haben wir ein „Phenylurethan des Chlorkohlensäure-p-phenylesters" vor uns. Die Reaktion ist demnach folgendermaßen verlaufen:

$$NCOC_6H_4OCOCl + C_6H_4.H.OH = CO\begin{matrix}NHC_6H_4.OCOCl\\OC_6H_5\end{matrix}.$$

Einwirkung von Anilin auf chlorkohlensaures p-Phenylisocyanat.

Da die Natur des obigen Körpers als diejenige eines Säurechlorids die Wahrscheinlichkeit nahelegt, daß auch das Chloratom mit dem Anilin reagieren würde, wurde ein Molekül $NCO.C_6H_4OCOCl$ in ätherischer Lösung mit einer Lösung von 3 Molekülen frisch destillierten Anilins in Äther zusammengebracht. Es tritt sofort unter Erwärmung die Ausscheidung von einem weißen Produkt ein. Das letztere wird, nachdem es durch Auskochen mit Wasser von dem nebenbei entstandenen salzsauren Anilin getrennt worden ist, am besten zweimal aus Eisessig umkristallisiert. Man erhält so einen Körper, welcher bei 223° anfängt zu sintern und bei 238° bis 239° schmilzt. Derselbe ist auf Grund der Analyse als ein Carbanilido-p-Oxydiphenylharnstoff zu bezeichnen und entsteht nach der Gleichung:

$$NCO—C_6H_4.OCOCl + 3NH_2.C_6H_5$$
$$= CO\begin{matrix}NHC_6H_4.O(CONHC_6H_5)\\NHC_6H_5\end{matrix} + C_6H_5.\overset{Cl\ \ H}{NH_2}.$$

Der Körper ist identisch mit einem Produkt, welches von E. Fischer[1]) aus 2 Mol. Phenylisocyanat und 1 Mol. p-Amidophenol erhalten worden ist.

Einwirkung von 50%igem Alkohol auf chlorkohlensaures p-Phenylisocyanat.

1,5 g p-NCO—C_6H_4OCOCl wurden mit 27 g 50%igem Alkohol 5 Stunden lang im Bombenrohr auf 150° erhitzt. Der Rohrinhalt hatte hiernach eine dunkelbraune Farbe und besaß einen esterartigen Geruch. Die Flüssigkeit wurde der Destillation unterworfen, bis das Thermometer 126° anzeigte. Aus dem Rückstande schieden sich nach dem Erkalten bräunlich gefärbte glänzende Blättchen ab, welche, aus wenig kochendem Wasser mit etwas Tierkohle umkristallisiert, bei 123° schmolzen. Durch seine weiteren Eigenschaften erwies sich der Körper identisch mit dem p-Oxyphenylurethan, welches schon von Grocuvik[2]) aus Chlorkohlensäureester und p-Amidophenol erhalten worden ist. In unserem Falle entspricht seine Bildung folgender Gleichung:

$$NCO.C_6H_4OCOCl + 2C_2H_5OH = CO(NHC_6H_4.OH)(OC_2H_5) + CO(Cl)(OC_2H_5).$$

Der Chlorkohlensäureester wird durch den überschüssigen Alkohol in den neutralen Kohlensäureäthylester übergeführt. Der letztere machte sich schon durch seinen Geruch deutlich bemerkbar. Des weiteren wurde seine Anwesenheit noch durch eine Siedepunktsbestimmung bewiesen.

Dresden, organ.-chem. Laboratorium der Technischen Hochschule.

---

[1]) Ber. 33, 1701, Anmerkung.
[2]) Ber. 25, 179.

Kondensation von Dinitrilen mit Phenolen;

von

E. von Meyer.

(Vorläufige Mitteilung.)

Die große Reaktionsfähigkeit der dimolekularen Nitrile zeigt sich auch Phenolen gegenüber. Läßt man Salzsäure-Gas auf die Lösung gleicher Moleküle Benzoacetodinitril und Resorcin einwirken, so bildet sich — unter Abscheidung von Chlorammonium — das bekannte 3-Oxyflavon[1]), das, aus der Lösung durch Wasser abgeschieden, aus verdünntem Alkohol in weißen glänzenden Kristallen vom Schmelzp. 242°—243° erhalten wird (nach v. Kostanecki 240° Schmelzp.).

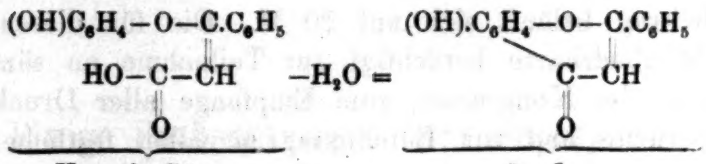
0,1948 g gaben 0,5412 g CO_2 und 0,0751 g Wasser.

	Berechnet für $C_{15}H_{10}O_2$:	Gefunden:
C	75,65	75,77 %
H	4,21	4,28 „.

Zur Erklärung seiner Entstehung kann man annehmen, daß zuerst sich zunächst unter Austritt von Ammoniak das Nitril einer Säure bildet, die unter Mitwirkung des in der Lösung enthaltenen Wassers vorübergehend entsteht, um unter Abgabe von Wasser in 3-Oxyflavon überzugehen:

$$(HO)C_6H_4(OH) + \underbrace{\begin{matrix} NH_2 \\ | \\ C-C_6H_5 \\ \| \\ CH \\ | \\ CN \end{matrix}}_{\text{Benzoacetodinitril (in tautomerer Form)}} = H_3N + \underbrace{\begin{matrix} (HO)C_6H_4-O-C.C_6H_5 \\ \| \\ CH \\ | \\ CN \end{matrix}}_{\text{Hypothetisches Nitril}}$$

[1]) Ber. 31, 703.



Stickstoffhaltige, stark fluoreszierende Verbindungen bilden sich, wenn Dinitrile und Resorcin in Eisessig mit konzentrierter Schwefelsäure behandelt werden. Eingehende Versuche über diese Zwischenprodukte, sowie über die mit anderen Phenolen zu erwartenden Körper sind im Gange. Bei der ausführlichen Veröffentlichung wird auf die frühere Literatur der Flavonderivate Rücksicht genommen werden.

Dresden im März 1903.

V. Internationaler Kongreß für angewandte Chemie.

(Berlin 1903, 2.—8. Juni im Reichstagsgebäude.)

Die Versendung von nahezu 60000 Einladungen zu dem zum ersten Male auf deutschem Boden tagenden V. Internationalen Kongreß für Angewandte Chemie ist nunmehr beendet. Diejenigen Fachgenossen und Interessenten, welchen bisher (vielleicht wegen unbekannter Adresse) keine Einladung zugegangen ist, würden gut tun, sich baldmöglichst an das Bureau des V. Internationalen Kongresses für Angewandte Chemie, Charlottenburg, Marchstraße 21, zu wenden. Da die Ausgabe von Karten für die zahlreichen Veranstaltungen der Kongreß-Leitung nur eine beschränkte ist, und es sich schon jetzt übersehen läßt, daß die Beteiligung seitens der in- und ausländischen Fachgenossen die gehegten Erwartungen übersteigen wird, so ist eine rechtzeitige Anmeldung zum Kongresse dringend zu empfehlen. Der Mit-

gliedsbeitrag beläuft sich auf 20 M. Die für diesen gelieferte Mitgliedskarte berechtigt zur Teilnahme an sämtlichen Sitzungen des Kongresses, zum Empfange aller Drucksachen und Berichte und zur Beteiligung an allen festlichen Veranstaltungen, mit Ausnahme des Festbanketts im Zoologischen Garten, für welches seitens der beteiligten Damen und Herren 20 M. zu entrichten sind. Damenkarten für Kongreßteilnehmerinnen werden zum Preise von 15 M. ausgegeben. Bei Bestellung derselben wolle man nicht vergessen anzugeben, ob die betreffende Dame auch an dem Bankett teilzunehmen gedenkt. Den Vertretern von Fach- und Tagesblättern stehen auf Wunsch Freikarten zur Verfügung, welche zum Besuche der Hauptversammlungen und Sektionsberatungen im Reichstagsgebäude berechtigen. Gegen Angabe ihrer Adresse an das obengenannte Bureau des Kongresses erhalten alle Interessenten eine Brochüre, welche eingehende Mitteilungen über den Kongreß, sowie ein Anmeldeformular zur Mitgliedschaft enthält. Diejenigen Kongreßmitglieder, welche an Stelle von 20 M. einen Beitrag von 100 M. und mehr zahlen, werden als „Förderer" des V. Internationalen Kongresses für Angewandte Chemie in einer besonderen Mitgliederliste namhaft gemacht.

Berichtigung

zu der Abhandlung von Jw. Kondakow: S. 193—196 dieses Bandes.

Die aus Links-Menthol erhaltenen Bromide sind — mit Ausnahme des tertiären —, linksdrehend, die Menthene rechtsdrehend.

Einige Beobachtungen über Superjodide;

von

D. Strömholm.

Es giebt eine Klasse Verbindungen, welche zu einer Untersuchung nach denselben Prinzipien, welche in der von mir kürzlich in dieser Zeitschrift[1]) publizierten Untersuchung über Quecksilberchloriddoppelsalze befolgt sind, eingeladen und auch bei näherer Prüfung für eine solche sich zugänglich gezeigt hat; es sind dies die Superjodide. Nach einigen Arbeiten, vor allem von Geuther[2]), weiß man, daß solche von sehr hohen Typen existieren, indem er 2 Enneajodide (Relation zwischen dem Jod im RJ und dem Superjodidjod 1:8) und 4 Heptajodide, sowie Jörgensen[3]) Heptajodid (Relation 1:6) beschreiben. Auch giebt es viele Pentajodide (1:4) neben dem gewöhnlichen Typus Trijodid (1:2). Superjodide mit anderen Relationen (2:1; 1:1; 1:3; 1:5) sind, wie aus Geuthers a. a. O. angeführten Tabelle hervorgeht, nur in ganz geringer Zahl beschrieben, und ihre Existenz ist kaum völlig sicher. — Meine Absicht war nun, teils zu prüfen, ob der Enneajodidtypus als ein nicht überschreitbarer Grenztypus charakterisierbar ist, teils die höchsten Superjodide einiger zweiwertiger Basen darzustellen, teils das Verhalten beim Abbau der höchsten Superjodide durch ein Lösungsmittel für Jod zu verfolgen.

Geuther gibt folgende Darstellungsmethoden an: für Trijodide und Pentajodide Kristallisation aus theoretischen Alkohollösungen, für Heptajodide und Enneajodide Kristallisation berechneter Mengen der Komponenten aus mit Jod in der Kälte gesättigtem Alkohol. Diese letzte Methode ist im allgemeinen gut, aber sie gibt doch nicht immer sicher die höchsten Verbindungen, was daraus hervorgeht, daß Geuther, wie man unten findet, Enneajodide nur dann bekommt, wenn

[1]) Bd. 66, 423 flg. u. 517 flg. [2]) Ann. Chem. 240, 66.

[3]) Siehe Geuthers Zusammenstellung der bekannten Superjodide.

die nächst niedere Verbindung ein Pentajodid, nicht wenn sie ein Heptajodid ist. — Die Darstellung des höchsten Superjodides einer Base und dessen sichere Charakterisierung als das höchste existenzfähige Superjodid ist nun in der Regel leicht, weil Superjodide schnell Jod aus einer gesättigten Ätherlösung unter Bildung des höchsten Superjodides aufnehmen. Die Reaktion ist so ausgeführt worden, daß niederes Superjodid, im allgemeinen Pentajodid, etwa 2 Stunden lang mit einer überschüssigen gesättigten Lösung von Jod in Äther geschüttelt wurde; dann wurde die Ätherlösung nach Bestimmung der oft sehr bedeutenden Konzentrationsabnahme abgezogen und frischer zugesetzt; nahm die Konzentration letzterer nicht ab, so war das höchste Superjodid erreicht; der Äther wurde abgegossen, das Superjodid möglichst schnell und vollständig ausgepreßt. Ein wenig freies Jod war wohl immer wegen der schnellen Verdunstung des Äthers beigemischt; es wurde derart bestimmt, daß bei dem folgenden Ausschütteln des Superjodids zuerst etwa 10 ccm einer ungefähr halbgesättigten ätherischen Jodlösung zugesetzt wurden (nur selten wurde wegen sehr hoher Tension des Superjodids dann chemisch gebundenes Jod abgegeben) und dann die Konzentrationszunahme bestimmt. Diese wies, besonders erwähnte Fälle ausgenommen, Gehalte der Superjodide von nur ein bis zwei Prozenten freien Jods aus.

Wenn ein höchstes Superjodid mit Äther geschüttelt wurde, wobei nur Jod in Lösung ging, wurde Jod zu einer für jedes Superjodid charakteristischen Konzentration herausgelöst; diese war im allgemeinen schon nach 10—20 Minuten beinahe erreicht. Es ist im folgenden kein Gewicht darauf gelegt, die völlige Sättigungskonzentration zu erreichen, sondern es wurde nur geschüttelt, bis die Konzentration nur noch langsam wuchs, die so erhaltenen Werte erlauben die Zersetzung des Superjodids sicher zu verfolgen; es ist auch nicht reiner Äther verwendet, sondern gewöhnlicher käuflicher, und die Variation der Tensionen mit dem Gehalt des Äthers an Beimischungen ist nicht untersucht worden. — Die Zersetzung ist nun in derselben Weise verfolgt wie bei den Quecksilberchloriddoppelsalzen; auf Zusatz von immer mehr Äther hat sich die Konzentration eine Zeitlang konstant gehalten; dann ist sie eine Zeit gesunken, bis eine gewisse niedere Konzen-

tration erreicht ist, welche dem nächst niederen Superjodide zugehört und sich dann eine Zeit konstant hält u. s. f. Als ein von Äther nicht mehr nachweisbar angegriffenes Endprodukt ist in den so weit verfolgten Fällen Trijodid erhalten, wie bei den Quecksilberchloriddoppelsalzen ein Salz $RHgCl_3$. Die wenigen mitgeteilten Tabellen über ähnliche Zersetzungen sind völlig wie diejenigen über die Zersetzung der Quecksilberchloriddoppelsalze aufgestellt; ich verweise in betreff der ausführlicheren Erklärung auf letztere und bemerke nur, daß die Werte in der ersten Reihe die Menge Jod anzeigen, welche in 5 ccm über der Verbindung geschütteltem Äther enthalten ist, diejenigen der letzten Reihe geben die totale Menge Jod an, welches vom Anfang des Versuches von dem Superjodide zum Äther gegangen ist, und daß die Werte der mittleren Reihe, welche sich Null nähern, zeigen, daß die Konzentration entsprechend dem Ätherzusatz gesunken ist, daß also das Ende einer Stufe erreicht ist.

Das in der Ätherlösung befindliche Jod wurde mit Thiosulfat bestimmt. 5 ccm über freiem Jod gesättigter Äther enthielten etwa 1,1 g Jod. — Ich habe Verbindungen zweier zweiwertiger Basen untersucht; von einwertigen habe ich 6 untersucht, nämlich alle die, über welche Geuther Angaben liefert. Daß ich alle diese Basen dargestellt, beruht darauf daß ich die Angaben Geuthers über die Farben der Superjodide nachzuprüfen wünschte. Er reiht die Superjodide nach der Farbe in zwei Reihen, eine mit braunen oder violetten Farbentönen, eine mit grünen. Es ist bei den Tri- und Pentajodiden nie ein Zweifel über die Farbe möglich, die Hepta- und Enneajodide zeigen oft eine so gesättigte, fast schwarze Farbe, daß ein Unterscheiden von Farbentönen sehr schwer ist. Ich habe in solchen Fällen das Pulver der Verbindung auf ein weißes Papier zwischen einem entschieden violetten Superjodid [die Verbindung $(C_2H_5)_4NJ_7$] und einem Enneajodid, welche ich zur grünen Reihe rechnen mußte, gelegt; dann war ein Zweifel über die Farbenklasse der Verbindung ausgeschlossen. — Einige Jodbestimmungen sind zu niedrig gefunden, weil zum Austreiben des Überschusses an SO_2 ein wenig erwärmt wurde. Die Zusammensetzungen gehen sicherer aus den bei den Abbauversuchen gefundenen Werten hervor.

Tetramethylammoniumverbindungen.

Das Enneajodid, $(CH_3)_4NJ_9$, wurde nach Geuther dargestellt; es war grün und schmolz bei 108° (nach Geuther bei 110°).

Das Abbauen wurde mit 10 g durchgeführt; 1 J = 10,45% = 1,045 g.

Konzentration	Von neuem Äther gelöst	Totalmenge Jod
0,165	—	0,8236
0,168	—	2,0108
0,165	—	3,1401
0,158	0,143	3,7121
0,133	0,088	4,0659
0,092	0,010	4,1154.

Also wurden 4 Atome Jod mit konstanter Tension abgegeben; diese, welche bei 13° etwa 0,168 war, war bei 19° 0,177, der Temperaturkoeffizient scheint also ziemlich groß zu sein. Das Abbauprodukt war Pentajodid, $(CH_3)_4NJ_5$, welches bei 131°, anstatt nach Geuther bei 130° schmolz; es zeigte die Tension 0,004. Dieses Pentajodid nahm beim Schütteln mit starker Jodlösung 4 Atome Jod unter Bildung des Enneajodides auf, indem 1 g 0,6978 anstatt ber. 0,7164 g Jod aufnahm (bestimmt durch die Konzentrationsabnahme der Lösung). Das Enneajodid nahm nichts mehr aus einer gesättigten Jodlösung auf. Auch das licht-violett-braune Trijodid (Schmelzp. wie nach Geuther 116°) ging unter einer starken Jodlösung, wiewohl viel langsamer wie das Pentajodid, in Enneajodid über; 1 g wurde bald grün gefärbt und hatte nach einigen Stunden 1,3281 g J aufgenommen; ber. für 4 J 1,1164 g, für 6 J 1,6746 g, also bereits mehr als die für 4 Atome berechnete Menge; das Produkt zeigte die Tension des Enneajodids.

Tetraäthylammoniumverbindungen.

Das Heptajodid, $(C_2H_5)_4NJ_7$, welches, wie nach den Angaben Geuthers, bei 108° schmolz, und dunkelviolett, etwa vom Aussehen des feuchten amorphen Phosphors war, zeigte die kleine Tension 0,011; das aus einer Probe durch Ausschütteln mit Äther dargestellte Produkt, welches dem

Heptajodid ziemlich ähnelte, zeigte den Schmelzp. 142°, wie auch Dafert[1]) für das Trijodid angiebt. Das Heptajodid nimmt kein Jod aus einer gesättigten Lösung auf.

Trimethyläthylammoniumverbindungen.

Das Enneajodid, $(CH_3)_3(C_2H_5)NJ_9$, ist von Geuther beschrieben, aber seine Analyse zeigte einen bedeutend zu großen Gehalt an Jod; ich stellte es aus Pentajodid durch gesättigte Jodlösung dar. Das Produkt schmolz bei etwa 67°, während Geuther den Schmelzp. 38° angibt; es war dunkelgrün.

0,2045 g gaben 0,3497 g AgJ.

	Berechnet:	Gefunden:
J	92,85	92,41 %.

Für das Abbauen wurden 5 g verwendet; 1 J = 10,31 % = 0,5155 g. Es wurden mit der Tension 0,175 2,0610 g Jod abgegeben (ber. für 4 Atome 2,0620 g), und die nächste Stufe war also das Pentajodid, welches bei 68° schmolz; Müller[2]) giebt 68°, Geuther 26° als Schmelzpunkt an.

Methyltriäthylammoniumverbindungen.

Beim Darstellen des höchsten Jodides wurde ein Öl erhalten, welches zur schwarzgrauen Masse vom Schmelzpunkt 16°—17° erstarrte; weil das höchste Superjodid unter der Jodlösung als flüssige Phase lag, war es wohl denkbar, daß Jod rein physikalisch gelöst wurde; ich habe sicher nicht entscheiden können, ob nur ein Gemisch von Jod und Heptajodid oder wirklich ein Enneajodid vorlag; seine Tension müßte sich allerdings derjenigen des freien Jods nähern. 5 g gaben 1,25 g an. Das Heptajodid wird von Geuther als dunkelbraunviolett bezeichnet; ich habe beim Pulver keinen Stich nach violett wahrnehmen können. Es ähnelt völlig dem Pulver von Enneajodiden mit gesättigter Farbe. Das Heptajodid ging auf Zusatz von Äther bald in einen schwarzen Teer über, ohne daß die Tension nachweisbar geändert wurde;

[1]) Monatshefte 1883, S. 496.
[2]) Ann. Chem. 108, 1.

sie war 0,037; das Schmelzen war also nicht von einer Abspaltung von Jod begleitet; etwa 4 g gaben 1,14 g Jod ab anstatt ber. für 2 Atome 1,01 g, es wurde also Pentajodid gebildet.

Phenyltrimethylammoniumverbindungen.

Das Enneajodid, $(C_6H_5)(CH_3)_3NJ_9$, wurde aus Pentajodid durch starke Jodlösung dargestellt, die pulverige Substanz war fast schwarz, sie schmolz bei etwa 69°.

Das Abbauen wurde mit 10 g Substanz angestellt; 1 J = 9,92 % = 0,992 g.

Konzentration	Von neuem Äther gelöst	Totalmenge Jod
0,318	—	0,710
0,317	0,316	1,329
0,217	0,136	2,011
0,185	0,134	2,682
0,188	0,202	2,884
0,178	0,159	3,729
0,115	0,053	3,992.

Es ist klar, daß man, wenn nach der dritten Konzentrationsbestimmung weniger Äther zugesetzt wäre, in der zweiten Columne einen Nullwert gefunden hätte, da, wo nun ein Sinken von einem Ansteigen gefolgt wird; alles das zur ersten Stufe gehörende Jod wird also durch die hierher gehörende Zahl 2,011 angegeben; ber. für 2 Atome 1,984 g. Das so entstandene Heptajodid, Schmelzp. 64°, nach Geuther 65°, verlor weitere 2 Atome Jod und gab also Pentajodid, Schmelzp. etwa 83°, nach Geuther 82°. — Die Formel des höchsten Superjodides geht aus diesen Zahlen schärfer als durch eine Analyse hervor; analysiert wurden einige aus einer stark jodhaltenden Lösung gewonnene nadelförmige Kristalle, welche Farbe als metallglänzend dunkelblaugrün bezeichnet werden könnte; die Analyse gab 88,9, anstatt berechnet für Enneajodid 89,4 % J. — Das Pulver des Enneajodids ist fast schwarz, sicher ohne einen violetten Stich. Geuther bezeichnet das Heptajodid, welches das höchste von ihm dargestellte Superjodid ist, als blauviolettschwarz, dagegen sagt Lüdecke, welcher im Anschluß an Geuthers Abhandlung eine kristallographische Untersuchung publiziert, daß die Kri-

stalle im auffallenden Licht chloritgrün erscheinen. Ich habe zwischen den Pulvern von Enneajodid und von Heptajodid keinen Nuancenunterschied wahrnehmen können. — Das grüne Pentajodid ging in das braune Trijodid vom Schmelzp. 115° (nach Geuther 116°) über, indem 1 g mit der Tension 0,011 0,3036 g anstatt 0,3294 g verlor. Das Trijodid wurde beim Schütteln mit starker Jodlösung bald grün und hatte nach einigen Stunden schon mehr als 4 Atome Jod aufgenommen.

Phenyldimethyläthylammoniumverbindungen.

Auch hier ist ein Enneajodid erhältlich. Als das Pentajodid mit gesättigter Jodlösung behandelt wurde, ging es zuerst in einen schwarzen Teer über, aber endlich nahm die Masse feste Konsistenz an. Das Enneajodid, $(C_6H_5)(CH_3)_2(C_2H_5)NJ_9$, war schwarzgrün; es schmolz nach vorangehender Sinterung bei etwa 29°. Da es nicht fest ausgepreßt werden konnte, enthielt es ziemlich viel freies Jod.

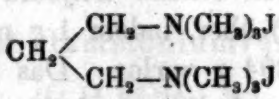
0,2023 g gaben 0,3339 g AgJ.

	Berechnet:	Gefunden:
J	88,40	89,20 %.

Als 5 g wie gewöhnlich mit halbgesättigtem Äther versetzt wurden, ergab es sich, daß die Tension des Enneajodids noch höher war, sodaß nicht nur das beigemischte freie Jod, sondern auch gebundenes Jod abgegeben wurde; die gefundene Tension des Enneajodids war etwa 0,711 und mit dieser wurden 1,35 g Jod anstatt ber. für 2 Atome 0,982 g abgegeben: es waren also etwa 0,37 g freies Jod beigemengt. — Die auf dem Boden liegende Substanz war das Heptajodid; es wird von Geuther als blauviolettschwarz, von Lüdecke als schwarzblau bezeichnet; ich konnte beim Pulver keine violette Nuance wahrnehmen, es ähnelte den Enneajodiden von gesättigter Farbe. Das Heptajodid ging in Pentajodid über, indem 3,65 g 1,08 g J mit einer Tension von etwa 0,071 abgaben. Das dunkelgrüne Pentajodid schmolz bei 48° (nach Geuther bei 50°).

Trimethylenhexamethyldiammoniumverbindungen.

Aus dem nach Partheil[1]) dargestellten Bromide wurde über dem Hydrat das Jodid



dargestellt. Als das Jodid und ein Überschuß von Jod mit Alkohol gekocht wurden, ging etwas in Lösung und aus dem erhaltenen Filtrat kristallisierte eine kleine Menge schöner grüner Kristallblättchen. Nach der Analyse war es nicht völlig reines Pentajodid.

Enneajodid, $C_9H_{24}N_2J_{18}$. Die auf dem Boden liegende ungelöste Superjodidmasse wurde in der gewöhnlichen Weise in das höchste Superjodid verwandelt. Dieses wurde als eine dunkelgrüne Masse, etwa bei 100° schmelzend, erhalten.

0,2313 g gaben 0,3975 g AgJ.

	Berechnet:	Gefunden:
J	93,46	92,87 %.

Als 5 g mit Äther geschüttelt waren, wurden mit der Tension 0,430 2,038 g Jod abgegeben; es berechnen sich für den Übergang in Pentajodid 2,076 g.

Das Pentajodid, $C_9H_{24}N_2J_{10}$, ist grün, es schmolz nach vorangehender Sinterung bei etwa 150°.

0,2317 g gaben 0,3794 g AgJ.

	Berechnet:	Gefunden:
J	88,81	88,49 %.

1 g verlor mit der Tension 0,007 0,332 g; berechnet für den Übergang in Trijodid 0,355 g.

Dieses Trijodid, $C_9H_{24}N_2J_6$, war lichtbraun; es schmolz bei etwa 205°.

0,2230 g gaben 0,3547 g AgJ.

	Berechnet:	Gefunden:
J	82,65	82,27 %.

---

[1]) Ann. Chem. 268, 179.

Tetramethylpiperaziniumverbindungen.

Piperazin purum von der Chemischen Fabrik vorm. E. Schering wurde in verdünnter Wasserlösung mit 2 Mol. KOH und Überschuß von Jodmethyl gekocht; aus der Lösung wurde nach einigem Konzentrieren ein schwer lösliches Salz erhalten, welches erst gegen 300° sich zu zersetzen begann; es kann wohl nicht anders als Tetramethylpiperaziniumdijodid[1]), $C_8H_{20}N_2J_2$, sein.

0,2103 g gaben 0,2482 g AgJ.

	Berechnet:	Gefunden:
J	63,82	63,78 %.

Dieses Jodid wurde mit überschüssigem Jod und Alkohol gekocht, die auf dem Boden liegende Superjodidmasse in das höchste Superjodid verwandelt.

Es war dies das Pentajodid, $C_8H_{20}N_2J_{10}$. Es hatte eine dunkelviolette Farbe, schmolz unvollständig bei etwa 120°, wobei Joddämpfe entwickelt wurden.

0,2209 g gaben 0,3652 g AgJ.

	Berechnet:	Gefunden:
J	89,82	89,34 %.

2 g gaben mit der Tension 0,053 0,6900 g J ab; berechnet für den Übergang in Trijodid 0,718 g. Dieses hatte etwa dieselbe Farbe wie das Pentajodid; es kochte bei etwa 215° heftig auf, aber ohne Entwicklung von Joddämpfen.

Zusammenfassung der Resultate.

Auch bei diesen Versuchen, bei denen man die größtmögliche Aussicht hat, alle bei der Versuchstemperatur existenzfähigen Superjodide bis zu den Trijodiden herab anzutreffen, sind keine anderen Superjodide beobachtet als solche, welche für jedes Jodatom des einfachen Jodides eine gerade Zahl Superjodid-Jodatome enthalten. Die Reihe Tri-, Penta-, Hepta-, Enneajodid kann daher als vollständig bezeichnet werden.

Von den 8 untersuchten Basen hat 1 (eine zweiatomige Base) als höchstes Superjodid Pentajodid, 1 (2?) Heptajodid,

[1]) Ber. 36, 143.

6 (5) haben Enneajodide gegeben. Von diesen Enneajodiden haben 3 (wenn das Methyltriäthylammonium wirklich ein Enneajodid liefert) beim Abbauen eine vollständige Serie gegeben, also zuerst Heptajodid, dann Pentajodid, dann Trijodid, 3 gehen dagegen unmittelbar in Pentajodid, dieses dann in den untersuchten Fällen in Trijodid über.

Höchste Typen, welche eine so sehr auffallende, unzweideutige Rolle spielen, wie die Grenztypen bei den Quecksilberchloriddoppelsalzen, gibt es hier nicht. Beim Betrachten jedes einzelnen Falles für sich, scheint oft die Reihe oben da aufzuhören, wo die in jedem Falle disponible Affinität zu schwach wird. Doch trifft dies wenigstens in 5 von den untersuchten Fällen bei derselben Stufe, dem Enneajodid, ein, welches auch bisweilen dadurch hervorgehoben wird, daß Heptajodid nicht existiert; dagegen sind noch höhere Superjodide nicht beobachtet. Man kann daher sagen, daß, wiewohl es keine überflüssige Mühe ist, nach den hier angegebenen sicheren Methoden noch mehrere Basen auf das höchste Superjodid zu untersuchen, es doch als sehr wahrscheinlich angesehen werden muß, daß der Typus des Enneajodids ein aus inneren, strukturellen Gründen nicht überschreitbarer Grenztypus ist.

Dem Typus $R^{I}J_{9}$ bei einwertigen Basen entspricht bei zweiwertigen völlig der Typus $R^{II}J_{18}$; ich habe beide Typen als Enneajodide bezeichnet; sie müssen als Salze betrachtet werden, in denen das negative Radikal J_{9} ist. Man kann also hier, im Gegensatz zu den Verhältnissen bei den Quecksilberchloriddoppelsalzen, sicher feststellen, wo das Attraktionszentrum bei allen den wiederholten Anlagerungen von Jod ist, nämlich im negativen Radikal.

Es sind allzu wenige Basen untersucht, als daß die Abhängigkeit der Größe der Tension von dem Bau des positiven Radikals sicher nachgewiesen werden könnte. Es scheint, als ob bei den Enneajodiden, im Gegensatz zu den Verhältnissen bei den höchsten Quecksilberchloriddoppelsalzen, die Tension steige, wenn Methyl durch Äthyl substituiert wird; bei den Heptajodiden scheint dieses jedoch nicht der Fall zu sein. Ersatz von Methyl durch Phenyl erhöht die Tension.

In betreff der Farben der verschiedenen Superjodidklassen kann ich nicht immer mit Geuther übereinstimmen. Er

reiht sie alle in zwei Farbenklassen ein, eine mit braunen-violetten-blauen Tönen, eine mit grünen; blaue Farben sind nun nie bei Superjodiden von entschiedener Farbe beobachtet, bei höheren Superjodiden mit gesättigter, fast schwarzer Farbe, würde die Angabe von Blau als, die Klasse bestimmende Farbe eine Entscheidung fast unmöglich machen. — Daß die Trijodide immer braun oder braunviolett sind, davon kenne ich keine Ausnahme. Die Pentajodide sind nach Geuther immer grün; ich habe nun ein Pentajodid, zwar von einer zweiwertigen Base, aufgefunden, welches braunviolett ist; auch in dem von Geuther gegebenen Verzeichnis sind zwei braune Pentajodide genannt, $(C_6H_5)(C_2H_5)_3NJ_5$, nach Goldschmidt schwarzbraun, Methylbrucinpentajodid, $C_{24}H_{29}N_2O_4J_5$, nach Jörgensen dunkelbraun, und Geuther hat keine stichhaltigen Gründe dafür angegeben, daß diese Angaben nicht berücksichtigt werden. Die Pentajodide gehören also im allgemeinen, aber nicht immer, zur grünen Reihe. In betreff der Heptajodide kann ich nicht Geuther beistimmen, wenn er sie alle zur braun-violetten Reihe rechnet. Nur $(C_2H_5)_4NJ_7$ ist sicher violett, die anderen haben eine schwarze Farbe; sie sind Enneajodiden mit gesättigter Farbe völlig ähnlich und zeigen keinen Stich ins Violette; übrigens gibt Jörgensen für das Tarkoniumheptajodid, $C_{12}H_{12}NO_3J_7$, metallisch graugrüne Farbe an; in Beilstein wird auch grünes $C_5H_6NJ_7$ erwähnt. Ich glaube, daß Heptajodide nur in Ausnahmefällen der braunen-violetten Reihe gehören. Die Enneajodide sind nach Geuther immer grün; ich habe davon keine Ausnahme gefunden, wiewohl die Farbe oft schwer zu unterscheiden ist. — Man darf wohl sagen; daß, wenn eine Base Superjodide von verschiedenen Farbenklassen gibt, alle grünen Superjodide von höherem Typus sind als die braunen-violetten. — Endlich ist zu bemerken, daß die grünen Superjodide einfach durch Abgeben von Jod in die braunen übergehen und umgekehrt. Es kann bemerkt werden, daß, wenn eine Base ein hohes Superjodid von violetter Farbe gibt, sie kein Enneajodid zu bilden scheint.

Zu ausführlicheren Spekulationen über die Konstitution der Superjodide laden die gefundenen Tatsachen kaum ein.

Eine Sache steht jedoch fest, daß nämlich alles Jod der Superjodide an das negative Radikal gebunden ist, sodaß z. B. in einem Enneajodid ein negativer Komplex J_9 anzunehmen ist. Es dürfte wohl angemessen sein, anzunehmen, daß dieser so aufgebaut ist, daß ringsum J in RJ sich sukzessive bis zu 8 Jodatomen anlagern, welche Zahl nicht überschreitbar ist. Man könnte ohne weiteres diesen Prozeß mit der Bildung von gewissen Molekularverbindungen, wie z. B. einer komplexen Säure vergleichen, sodaß zu J je 1 Mol., d. h. 2 Atome Jod bis zum Grenzwert addiert werden. — Die Zahlenverhältnisse machen eine Analogie zwischen einem höchsten Sauerstoffsalz, einem Perjodat oder noch mehr einem Perchlorat, $R^{I}ClO^{II}_{4}$, und einem höchsten Superjodid, $R^{I}J(J_2)^{II}_{4}$, sehr auffallend; sie könnte vielleicht darauf hindeuten, daß eine innere Ähnlichkeit zu Grunde liegt.

Die Reihe Mono-, Tri-, Penta-, Hepta-, Enneajodid würde mit den in meiner Abhandlung über Quecksilberchloriddoppelsalze hervorgehobenen gewöhnlichen Zahlenverhältnissen bei ähnlichen Verbindungsserien übereinstimmen, welche dadurch entstehen, daß ein negativer Grundstoff negative Gruppen addiert; zwar wäre das Molekül so locker zusammengehalten, wie es Valenzverbindungen im allgemeinen erst bei viel höheren Temperaturen sind. Um die Analogie noch weiter zu verfolgen, so wird, wiewohl das einwertige Chlor in RCl 8 Äquivalente Sauerstoff addiert, um in $RClO_4$ überzugehen, das Chlor in dieser Verbindung als sieben-, nicht als neunwertig angesehen, was so zu erklären ist, daß irgendwo in der Reihe ein Sauerstoffatom addiert wird, ohne daß die Valenz des Chlors erhöht wird, aber die negative Elektrizitätseinheit geht dann vom Chloratom zur äußeren Sphäre über; dies geschieht in diesem Falle sicherlich schon beim Übergang von RCl^{I} zu $ROCl^{I}$. Bei den Superjodiden ist vielleicht ein einigermaßen ähnlicher Prozeß durch den Übergang von der braunvioletten Reihe zur grünen markiert.

Upsala, Universitätslaboratorium.

Untersuchungen aus dem chemischen Laboratorium von Prof. Alexander Saytzeff zu Kasan.

90. Über die Oxydation ungesättigter Säuren mit Caros Reagens;

von

A. Albitzky.

Die in der vorhergehenden Abhandlung beschriebenen Versuche führten zu dem Schlusse, daß bei der Oxydation (Hydratation) ungesättigter stereoisomerer Säuren Dioxysäuren erhalten werden können, die einer anderen stereoisomeren Reihe angehören, als die, welche durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung resultieren, vorausgesetzt, daß die Oxydation in saurer Lösung vorgenommen wird. Weitere Versuche bestätigten die Voraussetzung.

Es war schwierig, ein saures Oxydationsmittel ausfindig zu machen, das nicht sehr energisch wirken sollte, da sonst eine Zerstörung der Moleküle stattfinden würde.

Zu den ersten Oxydationsversuchen, die man mit Ölsäure vornahm, wurde Jodsäure verwendet. Mit ihr führte Brezinsky[1]) nach dem Vorschlage von Lwoff die Oxydation von Amylen (aus tertiärem Amyljodid) und von Isobutylen aus. Er erhielt aus Amylen, außer tertiärem Amylalkohol, Amylenglykol, aus Isobutylen aber Isobutylenglykol und Trimethylkarbinol. Diese Versuche waren jedoch nicht besonders erfolgreich, weshalb ein neues Oxydationsmittel, das sogenannte Carosche Reagens angewendet wurde.

Die Reaktionen, die mit diesem Reagens angestellt werden, sind äußerst mannigfaltig; unter anderem kann es auf Verbindungen einwirken, die eine zweifache Bindung enthalten, ähnlich einer schwachen Lösung von Kaliumpermanganat. So erhielt Baeyer[2]), indem er mit ihm Terpineol oxydierte,

---

[1]) Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. 21, 354.

[2]) Ber. 32, 3633.

Trioxyhexahydrocymol, dasselbe, das Wallach bei Oxydation von Terpineol durch Kaliumpermanganat erzielt hatte.

Damit die Reaktion leichter zu verfolgen sei, wurde für die Anfangsversuche ein Material verwendet, das in reiner Qualität am leichtesten zu erlangen ist, und zwar die Elaidinsäure. Außer diesem Umstande fiel die Wahl auf diese Säure noch aus dem Grunde, daß eine Dioxystearinsäure vom Schmelzp. 131,5°, deren Entstehung hierbei zu erwarten war, am leichtesten unter den Reaktionsprodukten nachzuweisen ist. Nach einigen mißlungenen Versuchen wurde nachfolgender Weg zum Zweck der Oxydation eingeschlagen.

Oxydation der Elaidinsäure.

Eine Säure vom Erstarrungsp. 45° wurde verwendet. Die Quantität der Säure wurde ebenso wie die des Oxydationsmittels nach den Angaben von Baeyer und Villiger für die Oxydation von Terpineol berechnet, d. h. es wurden 18 g Elaidinsäure, 22 g $(NH_4)_2S_2O_8$ und 20 g H_2SO_4 verbraucht. Die Reaktion wurde in derselben Weise ausgeführt, wie sie bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Ölsäure zur Gewinnung von Oxystearinsäure angewendet wird. Die Elaidinsäure wurde in einer Schale geschmolzen und, als sie zu erstarren begann, mit kleinen Mengen eines Gemisches von feinzerriebenem Ammoniumpersulfat mit Schwefelsäure unter beständigem Umrühren mit dem Thermometer vermengt. Bei Zusatz des Oxydationsmittels hob sich die Temperatur des Gemisches, die an den Rändern erstarrte Säure schmolz, aus welchem Grunde es mitunter notwendig wurde, die Schale in Eiswasser zu stellen. Weitere Mengen des Oxydationsmittels wurden nur nach dem Sinken der Temperatur bis zur Anfangstemperatur zugesetzt. Nach Zusatz einer gewissen Menge des Oxydationsmittels erstarrte die Säure nicht mehr, und das Gemenge erhielt eine derart zähe Konsistenz, daß es schwer wurde, sie durchzurühren. Die Temperatur schwankte im Verlaufe der Reaktion von 40°—55°. Das Produkt der Reaktion, von hellbrauner Färbung, bis zum nächsten Tage an einem kalten Orte belassen, wurde nachher in Wasser ausgegossen, in dem es sich bei Umrühren vollständig löste; es bildete sich nur eine geringe weiße Trübung. Beim Kochen

dieser wäßrigen Lösung zeigte sich allmählich die Bildung von Öl, das zu einer teigigen Masse erstarrte. In Anbetracht der Möglichkeit einer Bildung von anhydridischen Substanzen beim Kochen mit Schwefelsäure wurde das Produkt der Reaktion mit starker Ätzkalilösung verseift, wobei es beständig umgerührt und auf dem Sandbade bis zur Trockne erhitzt wurde. Nachher wurde das ganze in Wasser gelöst und durch Salzsäure zerlegt. Die ausgeschiedenen Säuren, abfiltriert, ausgedrückt und aus Alkohol umkristallisiert, ergaben eine erste Fraktion von 5 g Gewicht, die nach Auswaschen auf dem Filter mit Äther einen Schmelzpunkt von 127°—129°, Erstarrungsp. 119°—114° aufwies; aus der Mutterlauge konnten weiter keine Kristalle eliminiert werden. Nach dem Umkristallisieren aus Äther schmolz das gewonnene Produkt bei 129°—132° und erstarrte bei 125°—123°.

1. 0,137 g Substanz gaben 0,34 g CO_2 und 0,141 g H_2O.
2. 0,134 g Substanz gaben 0,322 g CO_2 und 0,1395 g H_2O.

	Berechnet für $C_{18}H_{36}O_4$:	Gefunden:	
		1.	2.
C	68,27	67,68	67,58 %
H	11,49	11,53	11,68 „.

Aus der Analyse ist zu ersehen, daß die untersuchte Substanz nichts weiter als Dioxystearinsäure vorstellt. Der etwas zu geringe Gehalt an Kohlenstoff läßt sich durch Beimischung irgend welcher Substanzen erklären, die möglicherweise Schwefelsäure enthalten. Infolge dessen wurde die Substanz abermals einer Verseifung mit Ätzkali unterworfen und die ausgeschiedene Säure durch Umkristallisieren aus Alkohol und Äther gereinigt. Zu einer neuen Analyse wurde eine Fraktion vom Schmelzp. 130°—132°, Erstarrungsp. 124°—121°, verwendet; dieselbe ergab:

0,1335 g Substanz gaben 0,334 g CO_2 und 0,141 g H_2O.

	Berechnet für $C_{18}H_{36}O_4$:	Gefunden:
C	68,27	68,23 %
H	11,49	11,83 „.

Die gewonnene Substanz ist Dioxystearinsäure; nach allen ihren äußeren Merkmalen stimmt sie genau mit der Dioxystearinsäure, die durch Oxydation der Ölsäure resultiert, überein, nur ist ihre Schmelzpunkttemperatur etwas niedriger.

Es muß hierbei aber in Betracht gezogen werden, daß die durch Oxydation der Ölsäure resultierende Dioxystearinsäure unter gewöhnlichen Umständen bei 132°—134° schmilzt, um aber einen Schmelzp. 136,5° zu erzielen, muß sie einem gründlichen Reinigungsprozeß unterworfen werden.

Um allen Zweifeln der Identität dieser Dioxystearinsäure mit der schon bekannten zu begegnen, wurde eine Bestimmung ihrer Löslichkeit in Alkohol vorgenommen. Zu diesem Zwecke wurde die analysierte Säure in warmem Alkohol von 99,5° (nach Tralles) gelöst, die Lösung durchfiltriert und bis zum anderen Tage in einem verkorkten Kolben stehen gelassen. Bevor man am anderen Tage die Lösung für die Löslichkeitsbestimmung von den auskristallisierten Teilen der Substanz abfiltrierte, wurde der Kolben in der Zeit von wenigstens $1^1/_2$ Stunden mehrmals durchgeschüttelt; die Temperatur veränderte sich während dieser Zeit nicht.

Die Löslichkeitsbestimmung ergab:

9,42 g Lösung in Alkohol 99,5° Tr. bei 18° hinterließen nach Verdunstung des Alkohols und Trocknen im Exsikkator bis zum beständigen Gewicht 0,06 g; folglich lösen 100 Teile Alkohol bei 18° 0,63 g Teile Dioxystearinsäure. Dieser Wert 0,63 g steht sehr nahe 0,59 g, der Ziffer des Löslichkeitsverhältnisses in dem gleichen Alkohol bei 19°, die von Spiridonoff[1]) für Dioxystearinsäure aus Ölsäure und Kaliumpermanganat gefunden worden ist.

Bei weiteren Versuchen ergab sich, daß eine Verseifung mit Ätzkali nicht absolut notwendig ist, da Wasser an und für sich bei gewöhnlicher oder Kochtemperatur auf jenes in Wasser lösliche Produkt der Einwirkung von Caros Reagens auf Elaidinsäure wirkt, wobei Dioxystearinsäure gebildet wird. Die Verseifung mit Ätzkali bewirkt nur eine Vergrößerung der Ausbeute an Dioxysäuren.

Weiter wurde folgender Versuch angestellt: Die Quantität der zur Reaktion verwendeten Substanzen, sowie die Bedingungen, unter denen sie ausgeführt wurde, waren dieselben, wie beim ersten Versuche, ein Unterschied trat nur darin ein, daß die Zerlegung durch Wasser nicht am anderen Tage,

[1]) Dies. Journ. [2] 40, 244.

sondern nach 2 Stunden ausgeführt wurde. Anfangs hatte man Eiswasser zuzusetzen, um die Schwefelsäure und ihre Salze zu entziehen; das Produkt der Reaktion schied sich als halbflüssige, in Wasser fast unlösliche Masse aus, als jedoch die ersten Waschwässer, die Schwefelsäure und deren Salze enthielten, abfiltriert waren, löste sich das Produkt nach verhältnismäßig nicht lang dauernder Mischung mit Wasser ziemlich leicht gänzlich in letzterem; es verblieb nur eine geringe Menge weißer Substanz, von der die Lösung schließlich abfiltriert wurde.

Der Rückstand auf dem Filter erwies sich als Dioxystearinsäure; nach Umkristallisieren aus Alkohol und Abwaschen mit Äther schmolz sie bei 128°—130°, erstarrte bei 124°—121°.

Die Lösung wurde durchgekocht, wobei sich ein Öl ausschied, das beim Erkalten erstarrte. Aus demselben resultierte beim Umkristallisieren aus Alkohol, später aus Äther, der mit wenig Alkohol versetzt war, wiederum Dioxystearinsäure vom Schmelzp. 127°—130°, Erstarrungsp. 123°—119°.

Um die Ausbeute der Dioxystearinsäure zu bestimmen, wurde noch ein Versuch zwecks Oxydation derselben Quantität (18 g) Elaidinsäure angestellt, bei dem alle Operationen möglichst peinlich ausgeführt wurden. Die Lösung des Zwischenproduktes, das nach Auswaschen der Schwefelsäure erhalten war, wurde einer andauernden Kochprozedur bis zur vollen Zerlegung unterworfen.

Das ausgeschiedene Ol erstarrte zu einer wachsartigen Masse, es wurde mit KOH verseift. Nach dem Umkristallisieren der ausgeschiedenen Säuren aus Alkohol resultierten 8 g einer Substanz, die, nach Auswaschen auf dem Filter mit Äther den Schmelzp. bei 127°–129°, Erstarrungspunkt bei 120°—118° zeigte.

Bei weiteren Versuchen der Oxydation wie der Elaidinsäure, so auch anderer Säuren, wurde das Produkt der Einwirkung von Caros Reagens meist nicht am anderen Tage, sondern nach 2 Stunden zerlegt. Fernerhin, wenn auf diesem Wege irgend eine Dioxysäure dargestellt worden war, wurde das Produkt der Reaktion, nach Auswaschen der Schwefel-

säure, nicht in Wasser gelöst, sondern direkt mit Ätzkali verseift.

Oxydation der Ölsäure.

Zu diesen Versuchen wurde eine Säure verwendet, die aus Mandelöl gewonnen und von den festen Säuren durch die Löslichkeit der Bleisalze in Äther getrennt war. Die Quantität der verwendeten Substanzen war: 18 g Ölsäure, 22 g $NH_4S_2O_8$ und 20 g H_2SO_4.

Die Ölsäure wurde bis zum Beginn der Kristallbildung, ebenso auch das Carosche Reagens, durch Eiswasser abgekühlt. Der Oxydationsprozeß ging unter denselben Bedingungen vor sich, wie bei der Elaidinsäure; die Temperatur schwankte während der Reaktion zwischen 10°—25°; die Zerlegung durch Eiswasser wurde eine Stunde nach der Oxydation ausgeführt. Das ausgeschiedene Öl wurde von dem Schwefelsäure und Salze enthaltenden Wasser getrennt und nachher mit neuer Wassermenge behandelt, in dem sich alles, außer einem geringen weißen Bodensatz, löste. Aus der dunkelbraun grünen eingedampften Lösung schied sich ein dunkelbraunes Öl aus, das beim Erkalten erstarrte. Es besaß eine Konsistenz, ähnlich der Kuhbutter. Nach Umkristallisieren aus Alkohol gab es nur eine Fraktion von gelblicher Farbe, daher wurde diese nochmals aus Alkohol umkristallisiert, wobei 2 g resultierten. Nachdem die Substanz aus Äther umkristallisiert war, zeigte sie den Schmelzp. 95°—98°, Erstarrungsp. 85° bis 83°; zur Analyse wurde aus ihr durch Umkristallisieren aus Äther 1 g einer Fraktion vom Schmelzp. 95°—98,5°, Erstarrungsp. 86°—84° gewonnen.

0,121 g Substanz gaben 0,3035 g CO_2 und 0,126 g H_2O.

	Berechnet für $C_{18}H_{36}O_4$:	Gefunden:
C	68,27	68,4 %
H	11,49	11,67 „.

Die Resultate der Analyse zeigen, daß die gewonnene Substanz, ihrer Zusammensetzung nach, eine Dioxystearinsäure ist, und zwar, der Schmelzpunktstemperatur nach zu urteilen, eben jene, die durch Oxydation von Elaidinsäure mit Kaliumpermanganat erhalten wird.

Zum Beweise der Identität dieser, auf neuem Wege dargestellten Dioxystearinsäure, wurde eine Bestimmung ihrer Löslichkeit in Alkohol vorgenommen. Zu gleicher Zeit wurde auch die Löslichkeitsbestimmung der Dioxystearinsäure ausgeführt, die durch Oxydation der Elaidinsäure mit Kaliumpermanganat resultierte, da eine solche bis dahin noch nicht bestimmt worden war. Diese Säure hatte den Schmelzp. 96° bis 98°, Erstarrungsp. 87°—86°.

1. 3,357 g Lösung einer Dioxystearinsäure vom Schmelzp. 96°—99°, Erstarrungsp. 87°—86°, aus Elaidinsäure in Alkohol 99,5 Tr. bei 18° gesättigt, gaben 0,118 g im Exsikkator bis zum unveränderlichen Gewichte getrockneten Rückstand. Hieraus wurde berechnet, daß 100 Teile Alkohol 3,64 Teile der Säure zu lösen fähig sind.

2. 4,435 g Lösung einer Dioxystearinsäure vom Schmelzp. 95° bis 98,5°, Erstarrungsp. 86°—85°, aus Ölsäure unter denselben Bedingungen gaben 0,188 g Rückstand; folglich konnten in 100 Teilen 4,42 Teile gelöst werden.

Der Unterschied zwischen den Resultaten beider Bestimmungen ist ziemlich merklich, aber doch müssen, nach allem zu urteilen, wie auch nach der Analogie des Verhaltens der Dioxybehensäuren, beide Dioxystearinsäuren als identisch betrachtet werden. Die etwas größere Löslichkeit der Dioxystearinsäure aus Ölsäure muß ihrer geringen Reinheit zugeschrieben werden; die Ausbeute an kristallinischen Substanzen ist in diesem Falle sehr gering, und es fällt sehr schwer, sie rein zu erhalten.

Die geringe Ausbeute an Dioxystearinsäure beim eben beschriebenen Versuche der Oxydation von Ölsäure, konnte durch die schädliche Einwirkung des andauernden Kochens bei Gegenwart nicht vollkommen ausgewaschener Schwefelsäure erklärt werden.

Daher wurde noch ein Versuch mit derselben Quantität von Ölsäure, unter genau denselben Bedingungen angestellt, nur mit dem Unterschiede, daß das nach Zerlegung durch Wasser ausgeschiedene Öl nicht in Wasser gelöst, sondern direkt mit KOH verseift wurde. Nach mehrmaligem Umkristallisieren, anfangs aus Alkohol, später aus Äther, gaben die ausgeschiedenen Säuren gegen 1,5 g Dioxystearinsäure vom Schmelzp. 95°—97°, Erstarrungsp. 86°—85°. Wie zu er-

sehen, vergrößerte sich die Ausbeute an Dioxysäure hierbei, aber doch blieb sie verhältnismäßig unbedeutend.

Oxydation der Erucasäure.

Die Menge der zur Reaktion verwendeten Erucasäure vom Erstarrungsp. 34°, ebenso wie die des Oxydationsmittels, war dieselbe, wie die der Elaidinsäure.

Es wurden 22 g $C_{22}H_{42}O_2$, 22 g $(NH_4)_2S_2O_8$ und 20 g H_2SO_4 verwendet. Die Reaktion der Oxydation wurde ebenso ausgeführt, wie oben beschrieben, d. h. zur Erucasäure, beim Beginn der Kristallbildung, wurde in kleinen Mengen das Carosche Reagens unter beständigem Umrühren zugesetzt. Die Temperatur schwankte während der Reaktion zwischen 34° bis 42°. Die Zerlegung durch Wasser wurde am nächsten Tage ausgeführt, die ersten Waschwässer abfiltriert, das ausgeschiedene Öl aber direkt mit Wasser durchgekocht, ohne seine Lösung zu erwarten. Das beim Abkühlen erstarrte Produkt wurde dann mit KOH verseift. Nach zweimaligem Umkristallisieren der ausgeschiedenen Säuren resultierten 11 g Substanz vom Schmelzp. 95°—100°, Erstarrungsp. 93°—84°; aus dieser aber für die Elementaranalyse durch zweimaliges Umkristallisiren aus Alkohol, wobei die Kristalle auf dem Filter mehrmals mit Äther ausgewaschen wurden, 6 g einer Fraktion vom Schmelzp. 98°—100°, Erstarrungsp. 92°—91°.

0,1275 g Substanz gaben 0,332 g CO_2 und 0,14 g H_2O.

	Berechnet für $C_{22}H_{44}O_4$:	Gefunden:
C	70,88	71,02 %
H	11,93	12,31 „.

Die Resultate der Analyse zeigen, daß die gewonnene Substanz Dioxybehensäure ist, und zwar nach der Schmelztemperatur, die aus Brassidinsäure durch Oxydation mit Kaliumpermanganat entstehende.

Zum Beweise ihrer Identität wurde eine Bestimmung der Löslichkeit der auf beiden Wegen gewonnenen Dioxybehensäuren vorgenommen. Für diese Bestimmung wurde eine Probe der Säure aus der Sammlung des Laboratoriums verwendet.

1. 8,61 g bei 17° gesättigter alkoholischer, 99,5 Tr., Lösung einer Dioxybehensäure vom Schmelzp. 99°—101°, Erstarrungsp. 92°—89° aus

Brassidinsäure hinterließen nach Verdunsten von Alkohol und Austrocknen des Rückstandes im Exsikkator bis zum beständigen Gewicht 0,0745 g. Folglich lösen sich in 100 Teilen Alkohol 0,87 Teile Säure.

2. 10,151 g ebensolcher, bei derselben Temperatur gesättigter Lösung einer Dioxybehensäure vom Schmelzp. 98°—100°, Erstarrungsp. 92° bis 91° aus Erukasäure ließen 0,09 g trockenen Rückstandes zurück. Folglich lösen sich bei 17° in 100 Teilen Alkohol 0,89 Teile Säure.

Die bei den Löslichkeitsbestimmungen erhaltenen Größen stehen einander so nahe, daß sie genügend die Identität der auf beiden Wegen gewonnenen Dioxybehensäure beweisen.

Oxydation der Brassidinsäure.

Der Versuch der Oxydation der Brassidinsäure vom Erstarrungsp. 60° wurde mit denselben Quantitäten und unter denselben Bedingungen, wie die Oxydation der Erukasäure ausgeführt, d. h. es wurden 22 g $C_{22}H_{42}O_2$, 22 g $(NH_4)_2S_2O_8$ und 20 g H_2SO_4 verwendet.

Der Anfang der Reaktion verlief bei 63°; da hierbei der größte Teil der Brassidinsäure an den Rändern der Schale erstarrte, so mußte sie mit dem Spatel abgelöst werden, bald jedoch hörte das Erstarren auf; die Temperatur schwankte zwischen 57° und 70°. Am nächsten Tage wurde das Reaktionsprodukt durch Wasser zerlegt und dann abfiltriert. Da das Lösen des erhaltenen Produktes in dem neu hinzugegossenen Wasser sehr langsam vor sich ging, so wurde alles einfach durchgekocht, daraufhin mit KOH verseift und durch HCl zerlegt. Die ausgeschiedene Säure wog nach zweimaligem Umkristallisieren 12 g und schmolz bei 126°—127,5°, erstarrte bei 119°—114°. Hieraus wurde für die Analyse durch zweimaliges Umkristallisieren aus Alkohol nach mehrmaligem Auswaschen der Kristalle auf dem Filter mit Äther 7 g einer Fraktion vom Schmelzp. 131°—133°, Erstarrungsp. 123°—121° ausgeschieden.

0,1295 g Substanz gaben 0,335 g CO_2 und 0,1395 g H_2O.

	Berechnet für $C_{22}H_{44}O_4$:	Gefunden:
C	70,88	70,55 %
H	11,93	12,07 „.

Aus den Resultaten der Analyse und der Schmelztemperatur folgt, daß die Substanz dieselbe Dioxybehensäure

ist, die man durch Oxydation der Erukasäure mit Kaliumpermanganat erhält.

Es wurden Bestimmungen der Löslichkeit in Alkohol sowohl dieser, wie auch der aus Erukasäure erhaltenen Dioxybehensäure vorgenommen.

1. 17,7825 g einer bei 18° gesättigten, alkoholischen (99,5° Tr.) Lösung einer Dioxybehensäure vom Schmelzp. 130°– 131°, Erstarrungsp. 121°—120° aus Erukasäure gaben nach Verdunsten des Alkohols und Trocknen im Exsikkator bis zum unveränderlichen Gewichte 0,0245 g trockenen Rückstand. Folglich lösen sich in 100 Tln. Alkohol 0,13 Tle. Säure.

2. 21,565 g einer ebensolchen Lösung von Dioxybehensäure vom Schmelzp. 131°—133° und Erstarrungsp. 123°—121° aus Brassidinsäure gaben unter denselben Bedingungen 0,024 g trockenen Rückstandes; also lösen sich in 100 Teilen Alkohol 0,11 Teile Säure.

Aus allem ist zu ersehen, daß bei der Oxydation durch das Carosche Reagens in saurer Lösung Reaktionen eintreten, die umgekehrt denen sind, die bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung erfolgen.

Es ist hier am Platze, auch die Resultate der Vergleichung der Ausbeute von Dioxysäuren, gewonnen auf dem einen oder dem anderen Wege, anzuführen. Bei der Oxydation von Ölsäure mit $KMnO_4$ ist die Ausbeute an Dioxystearinsäure mit hoher Schmelztemperatur gegen 64% der Theorie[1]), während sie bei der Oxydation von Elaidinsäure durch das Carosche Reagens gegen 40% beträgt. In Bezug auf die Ausbeute der Dioxystearinsäure vom niedrigeren Schmelzpunkt existieren in der Literatur keine Angaben; bei der Oxydation von Ölsäure durch das Carosche Reagens erhält man etwa 7,5% Ausbeute. Die Ausbeute an Dioxybehensäuren bei Anwendung des Caroschen Reagens ist jedoch eine bedeutend größere, als bei der Einwirkung von $KMnO_4$. So erhielt Urwanzoff[2]) von Dioxybehensäure (Schmelzp. 127°) aus Erukasäure 27% der Theorie, während aus Brassidinsäure gegen 50% in derselben Reinheit erzielt wurden. Soukowsky[3]) erhielt durch Oxydation der Brassidinsäure

---

[1]) Dies. Journ. [2] **33**, 304.
[2]) Dies. Journ. [2] **39**, 335. [3]) Das. [2] **50**, 70.

etwa 20% Dioxybehensäure von niedrigem Schmelzpunkt; durch Oxydation der Erukasäure mit Caros Reagens erhält man gegen 46%.

Nachdem die Fähigkeit des Caroschen Reagens, die Bildung von Dioxysäuren zu bewirken, festgestellt war, war es wichtig, diese Reaktion näher zu erforschen und das Zwischenprodukt, aus dem schließlich die Dioxysäure hervorgeht, kennen zu lernen. Aber die zu diesem Zwecke angestellten Versuche ergaben nicht bestimmte Resultate; denn die fragliche Substanz veränderte sich leicht, so daß sie nicht einheitlich erhalten werden konnte, um ihre Struktur sicher zu bestimmen.

Beinahe alle diese Versuche wurden mit der Elaidinsäure angestellt. Da als Hauptzweck bei den Versuchen die Bestimmung der Zusammensetzung des in Wasser löslichen Zwischenproduktes der Einwirkung des Caroschen Reagens auf Elaidinsäure angestrebt wurde, so nahm man die Oxydation auf gewöhnlichem Wege vor; das entstandene Produkt wurde anfangs mit Wasser ausgewaschen und dann in solchem gelöst. Die durchsichtige abfiltrierte Lösung wurde mit Äther ausgezogen. Da dieses Zwischenprodukt allmählich eine Veränderung mit Wasser erfährt, also sich ein wenig Dioxystearinsäure ausscheidet, so wurde die ätherische Lösung einmal durch geschmolzenes schwefelsaures Natron, ein anderes mal durch Chlorcalcium getrocknet. Es stellte sich jedoch heraus, daß dieser Weg zum Zwecke des Trocknens nicht eingeschlagen werden durfte, weil der Rückstand nach Abdampfen des Äthers in beiden Fällen mineralische Beimischung enthielt. Bei den folgenden Versuchen wurde daher das fragliche Produkt durch Äther extrahiert, der Rückstand durch Auflösen in wasserfreiem Äther, Filtrieren und Austrocknen im Exsikkator in luftverdünntem Raume gereinigt.

Versuch I.

Nach der Oxydation der Elaidinsäure und Lösung des Produktes in Wasser hatte sich beim Stehen bis zum nächsten Tage ein weißer Niederschlag ausgeschieden; das Filtrat von diesem wurde mit Äther ausgezogen. Beim Umkristallisieren

des Niederschlages aus Alkohol resultierte eine Substanz, die nach Auswaschen mit Äther bei 126°—130° schmolz und bei 121°—116° erstarrte, folglich Dioxystearinsäure. Aus der Mutterlauge konnten nicht mehr Kristalle erzielt werden, auch erstarrte sie nach dem Kochen mit Wasser nicht mehr; nachdem sie aber mit schwacher KOH-Lösung durchgekocht worden war, gab sie Dioxystearinsäure, die nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 122°—125° schmolz. — Das Filtrat wurde mit Äther extrahiert, nach Abdampfen desselben verblieb als Rückstand eine ölige Substanz mit geringer Einlage von Kristallen. Nach dreitägigem Trocknen im Exsikkator wurden die Kristalle, deren Quantität sich vergrößert hatte, abfiltriert. Das Filtrat, ein durchsichtiges, dickflüssiges, hellgelbes Öl, begann bei weiterem Aufbewahren im Exsikkator wiederum Kristalle abzusondern, von denen es durch Auflösen in wasserfreiem Äther befreit wurde. Der Äther wurde nachher im Exsikkator verdunstet; das Öl ging beim Aufbewahren vollständig in kristallinischen Zustand über, nahm innen eine gelbe, an der Oberfläche aber eine fast dunkelbraune Färbung an. Zum endgültigen Austrocknen wurde die kristallinische Masse auf Tonplatten gestrichen und nachher mehrmals mit Äther ausgewaschen, in welchem die Kristalle sich nicht lösten. Die erhaltene kristallinische Substanz schmolz bei 119°—124°, wobei sie sich zersetzte. Nach halbstündigem Erhitzen im Luftbade bei 135°—140° schmolz sie, erstarrte nachher schon nicht mehr und wurde in Äther leicht löslich. Nach Verseifen mit Ätzkali gab diese, bis 135°—140° erhitzte Substanz eine Dioxystearinsäure, die nach einmaligem Umkristallisieren aus Alkohol bei 124°—126° schmolz und bei 119°—115° erstarrte.

Der Äther, der zum Auswaschen verwendet worden war, hinterließ noch eine geringe Quantität einer halbkristallinischen Substanz, die nach Verseifen mit KOH Dioxystearinsäure gab, die nach Umkristallisieren aus Alkohol bei 124°—126° schmolz und bei 120°—117° erstarrte.

Wie aus obigem zu ersehen, kann aus den Resultaten dieses Versuches nur geschlossen werden, daß das fragliche Zwischenprodukt eine sehr zersetzliche Substanz ist, welche leicht eine mehr oder weniger reine Dioxystearinsäure giebt. Da also eine Garantie für die Einheitlichkeit der Substanz

nicht vorhanden war, so war es auch nutzlos, eine Bestimmung von Kohlenstoff, Wasserstoff und Schwefel vorzunehmen.

Versuch II.

Noch ein Versuch zur Ausscheidung des fraglichen Produktes aus den Reaktionsprodukten wurde vorgenommen, jedoch ohne vorhergehende Auflösung desselben in Wasser. Nach Oxydation der Elaidinsäure wurde das Produkt nach 2 Stunden mit wasserfreiem Äther behandelt.

In Äther lösten sich alle organischen Verbindungen mit Leichtigkeit, was daraus zu ersehen war, daß sich die auf dem Filter verbliebenen Salze vollkommen in Wasser lösten, wobei eine geringfügige Menge einer Substanz vom Schmelzp. 119° bis 120° zurückblieb. Beim Stehen der ätherischen Lösung bis zum nächsten Tage hatte sich ein ziemlich bedeutender weißer Bodensatz gebildet. Dieser wurde dann abfiltriert, zerrieben und mehrere Tage lang unter häufigem Umschütteln mit wasserfreiem Äther behandelt, nachher abfiltriert und mit Äther ausgewaschen. Eine Bestimmung der Schmelztemperatur zeigte, daß die Substanz bei 128°—131° schmolz, hierbei sich aber zersetzte.

1. 0,125 g Substanz gaben 0,3125 g CO_2 und 0,13 g H_2O.
2. 0,134 g Substanz gaben 0,334 g CO_2 und 0,1405 g H_2O.

	Berechnet für $C_{18}H_{34}O_4$:	Gefunden: 1.	2.
C	68,27	68,18	67,95 %
H	11,49	11,65	11,73 „ .

Um zu bestimmen, welche Veränderung die fragliche Substanz in ihrer Zusammensetzung beim Erhitzen erleidet, wurde eine geringe Quantität von ihr eine halbe Stunde lang im Luftbade bis 140° erhitzt. Nachdem sie bei dieser Temperatur geschmolzen war, erstarrte sie nicht mehr und war in Äther leicht löslich. Die ätherische Lösung wurde abfiltriert; nach Verdunsten des Äthers und Trocknen im Exsikkator wurde die Substanz analysiert.

0,16 g Substanz gaben 0,4225 g CO_2 und 0,164 g H_2O.

	Berechnet für $C_{18}H_{34}O_3$:	Gefunden:
C	72,40	72,01 %
H	11,51	11,49 „ .

Aus den Analysen ist zu entnehmen, daß jene Substanz, die sich aus der ätherischen Lösung ausgeschieden hatte, bis zum Prozeß des Erhitzens nicht ganz reine Dioxystearinsäure vorstellt, nach diesem Prozeß aber irgend ein Anhydrid von ihr. Die Bildung dieses letzteren könnte dadurch erklärt werden, daß aus der ätherischen Lösung, außer Dioxystearinsäure, sich noch geringe Mengen des Zwischenproduktes ausscheiden, das als eine Verbindung der Elaidinsäure mit Caros Reagens zu betrachten ist, und mit Äther nicht ganz ausgewaschen werden kann. Beim Erhitzen jedoch erfolgt durch Anwesenheit dieses Zwischenproduktes der Austritt eines Wassermoleküls.

Daß dieses wirklich sich so verhält, kann daraus ersehen werden, daß der andere Teil der analysierten, aber noch nicht erhitzten Substanz, mit Wasser durchgekocht, eine sich wenig mehr ändernde Schmelztemperatur zeigte. Mit ein und derselben Probe wurden mehrere Schmelzpunkt- und Erstarrungspunktbestimmungen vorgenommen: 1. Schmelzp. 125°—126°, Erstarrungsp. 115°—110°; 2. Schmelzp. 122°—125°, Erstarrungspunkt 111°—110°; 3. Schmelzp. 117°—121°.

Es ließ sich im ganzen als Regel ansehen, daß, wenn eine Substanz erhalten wurde, bei der die Schmelztemperatur sich änderte, man sie nur durch Umkristallisieren aus Alkohol zu reinigen nötig hatte, damit sie eine beständige Schmelztemperatur annahm.

Nach Abdampfen des Äthers aus dem Filtrat des oben angeführten Bodensatzes verblieb ein Öl, das beim Aufbewahren im Exsikkator braun wurde. Beim Verseifen mit KOH ergab es Dioxystearinsäure. Mit diesem Öl wurde folgender Versuch angestellt: Ein Teil von ihm wurde sogleich nach dem Abdampfen des Äthers mit Wasser durchgeschüttelt, wobei alles sich auflöste. Aus der Lösung begann sich beim Stehen ein Niederschlag zu bilden. Bei Bestimmung der Schmelztemperatur ergab sich, daß er bei 111°—114° schmolz, dabei sich aber zerlegte. Beim Kochen der wäßrigen Lösung schied sich ein gelbliches Öl aus, das nach Verseifen mit KOH Dioxystearinsäure vom Schmelzp. 123°—125°, Erstarrungsp. 120°—117° ergab. Der übrige Teil bräunte sich nach einiger Zeit recht stark und war in Wasser nicht mehr löslich.

Versuch III.

Da vorausgesetzt werden konnte, daß die beobachtete starke Veränderung von der Wirkung mechanisch mitgerissener Schwefelsäure oder Caroscher Säure abhängt, so wurde zum Zwecke der Darstellung der fraglichen Substanz, die von chemisch mit ihr nicht verbundenen Säuren frei sein sollte, folgender Versuch unternommen. Es wurde auf gewöhnlichem Wege eine Lösung der Zwischensubstanz hergestellt, die nachher bis zur alkalischen Reaktion durch Pottasche in der Voraussetzung neutralisiert wurde, daß in stark verdünnter wäßriger Lösung nur die mineralischen Säuren neutralisiert würden, die organischen aber, wenn auch nicht ganz, so doch zum größten Teil frei bleiben würden. Die neutralisierte Lösung wurde durch Äther extrahiert, wobei eine geringe Menge Substanz erhalten wurde, die an Vaselin erinnerte; sie änderte sich auch trotz langen Trocknens im Exsikkator nicht und blieb in Äther leicht löslich.

1. 0,151 g Substanz gaben 0,3995 g CO_2 und 0,156 g H_2O.
2. 0,135 g Substanz anderer Zubereitung gaben 0,3585 g CO_2 und 0,1415 g H_2O.

	Berechnet für $C_{18}H_{34}O_3$:	Gefunden:	
		1.	2.
C	72,40	72,15	72,42 %
H	11,51	11,58	11,73 „ .

Die zweite Substanz war frei von Schwefel.

Die Resultate der Analyse ergeben, daß die erhaltene Substanz nach ihrer Zusammensetzung einer Dioxystearinsäure weniger 1 Wassermolekül entspricht. Ihre Entstehung kann durch die Wirkung der Pottasche erklärt werden:

$$C_{18}H_{34}O_2H_2SO_5 + K_2CO_3 = C_{18}H_{34}O_3 + K_2SO_4 + CO_2 + H_2O.$$

Um ihre Natur zu bestimmen, wurde sie auf ihr Verhalten zu Wasser untersucht. Zu diesem Zwecke wurde sie mit Wasser im zugeschmolzenen Glasrohr 10 Stunden lang bis 120° erhitzt. Nach Umkristallisieren des Produktes aus Alkohol erhielt man sehr wenig kristallinische Substanz, die nach dem Umkristallisieren aus Äther den Schmelzp. 128° bis 129°, Erstarrungsp. 125°—124° zeigte. Beim Verseifen der Mutterlaugenreste mit KOH wurde wiederum Dioxystearin-

säure erzielt, deren Schmelzpunkt nach dem Umkristallisieren aus Alkohol 127°—129°, Erstarrungsp. 123°—120° war.

Die Bildung von Dioxystearinsäure durch Einwirkung von Wasser macht wahrscheinlich, daß die entstandene Substanz als eine Glycidsäure anzusehen ist.

Nach dem Ausziehen durch Äther wurde die Lösung konzentriert und durch H_2SO_4 zerlegt, wobei sich ein Niederschlag bildete, der nach Umkristallisieren aus Alkohol zwei Fraktionen ergab: 1. vom Schmelzp. 128°—131°, Erstarrungsp. 119°—117° und 2. Schmelzp. 119°—122°, Erstarrungsp. 110° bis 106°.

Das Filtrat wurde durch Äther extrahiert, der Rest begann nach Abdestillieren des Äthers im Exsikkator bald auszukristallisieren. Nach Behandlung mit wasserfreiem Äther blieb der größte Teil ungelöst (der Schmelztemperatur nach — Dioxystearinsäure). Das nach Abdampfen des Äthers übrige Öl schied beim Aufbewahren im Exsikkator wiederum Kristalle aus, von denen es nochmals durch Lösen in wasserfreiem Äther getrennt wurde. Zuletzt verblieb nur ein Öl, das nicht mehr Kristalle ausschied und sich in Äther leicht löste.

0,178 g des Öls gaben 0,463 g CO_2 und 0,1825 g H_2O.

0,307 g des Öls gaben bei Bestimmung nach Carius 0,0505 g $BaSO_4$.

	Berechnet für $C_{18}H_{34}O_2H_2SO_5$:	Berechnet für $C_{18}H_{34}O$:	Gefunden:
C	54,48	68,27	70,93 %
H	9,17	11,49	11,48 „
S	8,08	—	2,26 „.

Die Resultate der Analyse erlauben nur den Schluß, daß die Substanz nicht einheitlich ist und, aller Wahrscheinlichkeit nach, ein Gemisch verschiedener Substanzen von anhydridischem Charakter vorstellt. Bei vielen Versuchen ergaben Substanzen, die aufgehört hatten Dioxystearinsäure auszuscheiden, ähnliche Resultate. Die Quantität des Kohlenstoffs schwankte von 68,65 %—70,32 %, des Wasserstoffs von 10,93 %—12,2 %, des Schwefels von 0,69 %—2,29 %.

In bezug auf die Eigenschaften dieser Rückstände kann nur gesagt werden, daß sie, frisch erhalten, sich in Äther

leicht lösen, die Fähigkeit besitzen, mit Wasser Emulsionen zu geben, aus denen beim Erhitzen im zugeschmolzenen Rohre oder beim Kochen mit K_2CO_3, wenn auch wenig, Dioxystearinsäure gewonnen wird. Beim längeren Aufbewahren erstarren sie zu einer gallertartigen Masse, die sich auch im kochenden Alkohol nicht löst und nur bei andauerndem Kochen in alkoholischem KOH in Lösung übergeht, aus der später etwas Dioxystearinsäure erhalten werden kann.

Es bleibt noch übrig, über einige Versuche zu berichten, die zur Ausscheidung des Zwischenproduktes führen sollten. Bei der Neutralisation durch Pottasche war beobachtet worden, daß nach einiger Zeit aus der Lösung ein dickflüssiges Öl niederfiel, das sich bei weiterem Zusatz von Pottasche wieder löste. Auf gewöhnliche Weise wurde die Lösung hergestellt, vorsichtig bis zum Ausfallen des Öles neutralisiert und das Öl durch Äther extrahiert. Aber auch diese Versuche mißlangen. Das extrahierte Öl begann beim Aufbewahren im Exsikkator von selbst Dioxystearinsäure auszuscheiden, und schließlich verblieben Rückstände, die annähernd dieselben Eigenschaften besaßen, wie schon oben beschrieben.

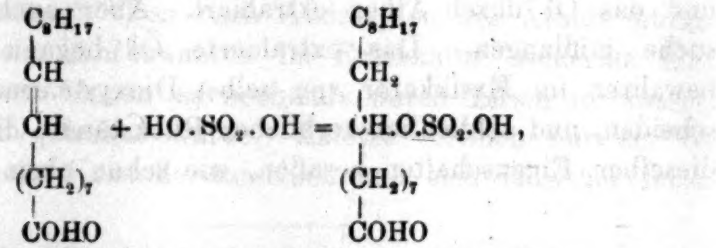
Bei Oxydation der höheren ungesättigten Säuren mit Kaliumpermanganat bilden sich außer Dioxysäuren noch zweibasische Säuren, die sich im Wasser lösen, z. B. die Azelaïnsäure. Da die Möglichkeit ihrer Bildung auch bei der Oxydation durch das Caroscbe Reagens vorauszusetzen war, so bemühte man sich, sie unter den Produkten der Reaktion aufzufinden, aber ihr Nachweis gelang nicht. Außerdem zeigte auch das Gewicht des Produktes vor dem Umkristallisieren aus Alkohol an, daß es in Wasser unlöslich ist.

Was die Erklärung der Reaktion anbetrifft, so muß man voraussetzen, daß bei Einwirkung des Caroschen Reagens auf eine ungesättigte Säure eine Verbindung entsteht, analog der, die bei der Einwirkung der Schwefelsäure auf Ölsäure sich bildet. Diese Verbindung ist nicht haltbar, denn sie zerfällt schon durch eine minimale Wassermenge teils in Dioxysäure und Schwefelsäure, teils erfährt sie eine tiefer greifende Veränderung, wobei anhydridartige Substanzen sich bilden. Für

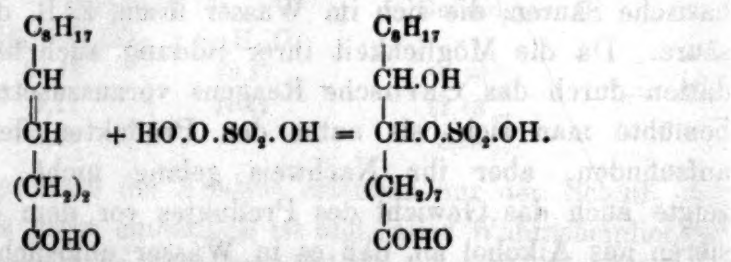
eine solche Erklärung spricht auch die Löslichkeit des erhaltenen Produktes in Wasser und das Fehlen der Spaltungsprodukte, z. B. der zweibasischen Säuren. Man konnte natürlich erwarten, daß in den Rückständen, nachdem die Bildung der Dioxystearinsäure aufgehört hatte, eine genügende Quantität Schwefel enthalten sei, es wurden jedoch nicht mehr als 2,29 % gefunden. Dieses erklärt sich dadurch, daß diese Rückstände das Produkt einer tief greifenden Veränderung sind; auch jene Schwefelsäure, die sich bei der Hydrolyse entwickelte, konnte bei der Behandlung mit Äther, beim Filtrieren u. s. w. leicht verloren gehen.

Die Reaktion der Oxydation kann auf folgende Weise ausgedrückt werden.

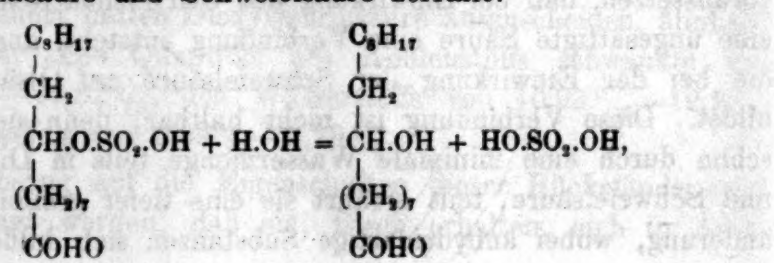
Wie die Ölsäure sich mit Schwefelsäure zu Stearinschwefelsäure vereinigt,



so bildet sich auch mit der Caroschen Säure infolge ihrer Addition der Einfach-Schwefelsäureester der Dioxystearinsäure:



Ähnlich, wie die Stearinschwefelsäure durch Wasser in Oxystearinsäure und Schwefelsäure zerfällt:



so gibt auch der Ester der Dioxystearinsäure Dioxystearinsäure und Schwefelsäure:

$$\begin{array}{l} C_8H_{17} \\ | \\ CH.OH \\ | \\ CH.O.SO_2\,OH \\ | \\ (CH_2)_7 \\ | \\ COHO \end{array} + H.OH = \begin{array}{l} C_8H_{17} \\ | \\ CH.OH \\ | \\ CH.OH \\ | \\ (CH_2)_7 \\ | \\ COHO \end{array} + HO.SO_2.OH.$$

Eine ähnliche Erklärung gab M. Lwoff[1]) für die Reaktion der Oxydation der Äthylenkohlenwasserstoffe mit schwacher Lösung von Kaliumpermanganat. Der Sinn seiner Erklärung wird an der Hand folgender Formeln verständlich, durch die er alle Umwandlungen bei der Oxydation ausdrückt:

1. $(MnO_2)OOK + mH_2O = (MnO_2)OOH + KOH + (m-1)H_2O.$

2. $$C_nH_{2n} + (MnO_2)OOH = C_nH_{2n}\begin{array}{l} O(MnO_2) \\ OH \end{array}.$$

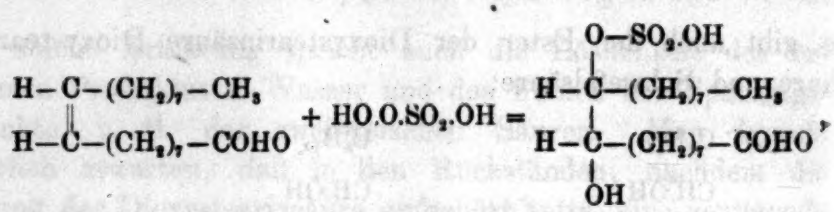
3. $$C_nH_{2n}\begin{array}{l} O(MnO_2) \\ OH \end{array} + (m-1)H_2O = C_nH_{2n}\begin{array}{l} OH \\ OH \end{array} + (MnO_2)OH + (m-2)H_2O.$$

Was den Zeitmoment der Umlagerung anbetrifft, durch die sich die Dioxysäure, die der bei Oxydation mit Kaliumpermanganat erhaltenen stereoisomer ist, bildet, so muß angenommen werden, daß es derselbe ist, in dem die Addition der Caroschen Säure vor sich geht. Bei einer Erklärung der Reaktion der Entstehung anormaler Dioxystearinsäure aus Chloroxystearinsäure, infolge der Einwirkung von KOH unter Erwärmen, kann noch die Voraussetzung zugelassen werden, daß die Umlagerung entweder im Moment der Addition von HClO oder der Substitution von Cl durch OH erfolgt; im gegebenen Falle aber ist die Annahme schwierig, daß Wasser ohne Erwärmen eine ähnliche Umlagerung veranlassen könnte.

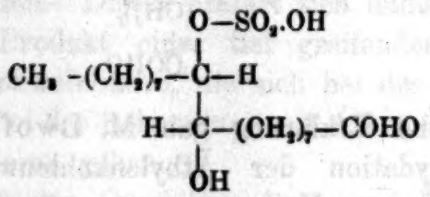
Diese Umlagerungen können für Elaidinsäure durch folgende Konfigurationen ausgedrückt werden:

---

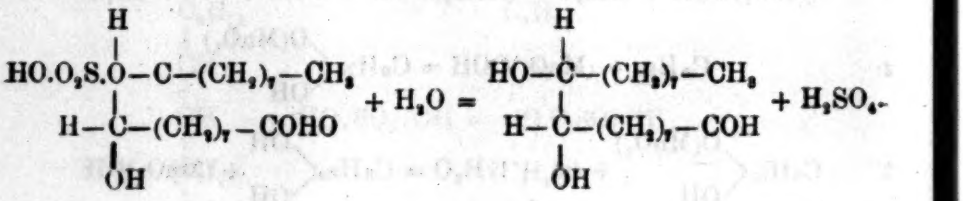
[1]) Journ. d. russ. ph. Chem. Ges. 21, 351.



der entstandene Ester lagert sich um in



Dieser letztere geht durch Drehung in die beständige Form über und gibt durch Substitution des Restes $O.SO_2.OH$ mittels OH:



Untersuchungen aus dem organischen Laboratorium der Technischen Hochschule zu Dresden.

LV. Kondensationen von p-Chlorbenzylcyanid und aromatischen Säureestern durch Natriumäthylat;

von

R. von Walther und L. Hirschberg.

Die Kondensation von Säureestern mit Cyaniden durch Natriumäthylat hat bei Verwendung von Benzylcyanid befriedigende Ergebnisse geliefert, während die aliphatischen Nitrile sich indifferenter oder ganz reaktionslos zeigten.[1]) Die Verwendbarkeit von aromatischen Säureestern ist gleichfalls keine uneingeschränkte, so versagen o-Chlor-, m-Brom-, o- und p-Nitrobenzoësäureester.[2]) Voraussichtlich werden sich dagegen die Toluyl- und Oxalkylbenzoësäureester als aktiv erweisen.

Über den Einfluß von Kernsubstituenten beim Benzylcyanid liegen bis jetzt keine Untersuchungen vor. Nachdem nachgewiesen worden ist, daß Para- wie auch Orthochlorphenylessigsäureester der Claisenschen Reaktion nicht unterworfen werden können[3]), war es geboten, die Nitrile dieser Säuren in ihrem Verhalten gegen Säureester und Natriumäthylat zu untersuchen. Über die Ergebnisse der Versuche mit p Chlorbenzylcyanid und einigen aromatischen Säureestern sei im nachfolgenden berichtet.

p-Chlorbenzylcyanid ergibt ausnahmslos bessere Ausbeuten an Ketocyaniden als das Benzylcyanid.

p-Chlorbenzylcyanid, $C_6H_4Cl.CH_2.CN$.

50 g p-Chlorbenzylchlorid werden mit mehr als der berechneten Menge, mit etwa 30 g Cyankali, in Wasser gelöst, zusammengebracht, und dazu wird soviel Alkohol und Wasser

---

[1]) Ber. 22, 1483; 33, 2006; dies. Journ. [2] 47, 355; 55, 347.
[2]) Dies. Journ. [2] 55, 325. [3]) Das. [2] 62, 564.

gefügt, bis eine Mischung der beiden entsteht, worauf 8 bis 9 Stunden lang am Rückflußkühler auf dem Wasserbade erhitzt wird. Nach dem Erkalten wird das abgeschiedene Chlorkalium und Cyankalium abgesaugt und der Alkohol vollkommen aus dem Wasserbade abdestilliert. Es scheidet sich nach dem Abkühlen und Stehenlassen das Cyanid als kristallinischer, braun gefärbter Kuchen ab. Nach Trennung der wäßrigen Flüssigkeit vom Cyanid wird letzteres getrocknet, darauf im Vakuum destilliert und mehrmals fraktioniert. Man erhält es so als wasserhelle, stark lichtbrechende Flüssigkeit, die zu derben Kristallen vom Schmelzp. 30° erstarrt.

Benzoyl-p-chlorbenzylcyanid (p-Chlor-α-cyandesoxybenzoïn), (α-p-Chlorphenyl-α-cyanacetophenon),

$$C_6H_5\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{\underset{(\beta)}{C}}-\overset{(\alpha)}{\underset{\underset{\displaystyle CN}{\|}}{C}}H.C_6H_4Cl\,(p).$$

Zwecks Synthese dieses Ketocyanides wurden 8 g p-Chlorbenzylcyanid mit der berechneten Menge (8 g) vollkommen wasserfreiem Benzoësäureester auf dem Wasserbade erwärmt. Dann wurde etwas mehr als die berechnete Menge (8 g) vollständig trockenes, feingepulvertes Natriumäthylat hinzugefügt und auf dem Wasserbade $^3/_4$ Stunde lang weiter erhitzt. Nach eintägigem Stehen wurde das Reaktionsgemenge schnell in Wasser gelöst, die Lösung sofort mit Äther ausgeschüttelt und mit verdünnter Salzsäure übersättigt. Das abgeschiedene Öl wurde mit Äther aufgenommen und die ätherische Lösung mit Wasser und festem Natriumbikarbonat zur Entfernung freier Benzoësäure kräftig durchgeschüttelt. Die ätherische Lösung wurde abgehoben und der Äther abgeblasen. Der feste Rückstand, mehrmals aus wenig Alkohol umkristallisiert, ergibt Stäbchen vom Schmelzp. 92°; löslich in Eisessig, Ligroin, Benzol.

In verdünnter Natronlauge löst sich der Körper und zerfällt damit weiterhin in p-Chlorbenzylcyanid und Benzoësäure, auch Ammoniak bewirkt diesen Zerfall. Er löst sich ferner in Natriumkarbonat, ist also sauerer Natur.

0,0756 g Substanz ergaben 0,1794 g CO_2 und 0,0305 g H_2O.
0,5974 g Substanz ergaben bei 21° u. 758 mm Druck 29,00 ccm N.

	Berechnet für $C_{15}H_{10}ONCl$:	Gefunden:
C	70,45	70,21 %
H	3,91	4,18 „
N	5,47	5,50 „.

p-Chlordesoxybenzoïn,

$$C_6H_5CO$$
$$|$$
$$C_6H_4ClCH_2$$

Um einen sicheren Einblick in die Konstitutionsverhältnisse des Körpers zu erlangen, wurde eine Probe desselben 5 Stunden lang im Bombenrohr mit konzentrierter Salzsäure auf 150° erhitzt. Das unter starkem Druck beim Öffnen des Rohres entweichende Gas erwies sich als Kohlensäure. Der Röhreninhalt bestand aus wäßriger, salzsäurehaltiger Flüssigkeit und einer braunroten Kristallmasse. Die Flüssigkeit enthielt nur Chlorammonium und Chlorphenylessigsäure vom Schmelzp. 76,5°. Die feste Masse dagegen ergab, aus viel absolutem Alkohol umkristallisiert, glänzende, weiße Blättchen vom Schmelzp. 133°. Die Vermutung, daß Chlordesoxybenzoïn vorlag, wurde durch das Resultat der Analyse bestätigt.

0,2062 g Substanz gaben 0,5501 g CO_2 und 0,0948 g H_2O.

	Berechnet für $C_{14}H_{11}OCl$:	Gefunden:
C	72,88	72,75 %
H	4,77	5,10 „.

Diese Zerlegung durch konzentrierte Salzsäure erklärt sich aus der Bildung der Karbonsäure als Zwischenphase, die dann unter Abgabe von Kohlensäure das Chlordesoxybenzoïn bildet.

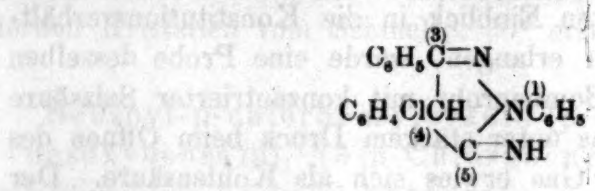
Phenylhydrazon des p-Chlor-α-cyandesoxybenzoïns.

Das Cyanid wurde in überschüssigem 70%igen Alkohol gelöst, dann die berechnete Menge freies Phenylhydrazin zugegeben und diese Mischung ca. $^1/_2$ Stunde lang im Sieden erhalten. Schon während des Kochens schied sich ein kristallinischer Körper aus, dessen Menge beim Erkalten zunahm. Aus absolutem Alkohol umkristallisiert, wurden Nä-

delchen erhalten vom Schmelzp. 149°, die in Natriumkarbonat unlöslich, jedoch löslich in verdünnten Säuren waren, also basischen Charakter besitzen. Dieser Umstand spricht dafür, daß das Reaktionsprodukt wahrscheinlich nicht das p-Chlor-α-cyandesoxybenzoïnphenylhydrazon:

$$\begin{matrix} C_6H_5C{=}N_2HC_6H_5 \\ | \\ C_6H_4ClCH.CN \end{matrix},$$

sondern das, aus diesem durch Umlagerung entstandene, 1,3-Diphenyl-4-p-chlorphenyl-5-imidopyrazolon:



vorstellt.

0,3297 g Substanz ergaben bei 22° und 752 mm Druck 36,40 ccm N.
0,0165 g Substanz ergaben 0,4382 g CO_2 und 0,0772 g H_2O.

	Berechnet für $C_{21}H_{16}N_3Cl$:	Gefunden:
C	72,93	72,42 %
H	4,63	5,19 „
N	12,15	12,30 „.

Solche Umlagerungsfälle sind übrigens nichts Außergewöhnliches, sie sind allerdings weniger zahlreich bei Hydrazonen[1]), als bei Oximen[2]) beobachtet worden.

Es wurde nun das Hydrazon 2 Stunden lang mit alkoholischer Salzsäure in einem Einschlußrohr erhitzt, um diese Annahme auf ihre Wahrscheinlichkeit zu prüfen. Der Röhreninhalt bestand darnach aus Flüssigkeit und fester Masse, der flüssige Teil erstarrte jedoch nach Verdunstung des entstandenen Chloräthyls ebenfalls. Die feste Masse wurde nun nach einigem Stehen abgesaugt. Der Schmelzpunkt dieses Körpers lag bei 210° und erwies sich als salzsaures Salz des Ausgangsmaterials. Beim Erhitzen gibt das Salz die Salzsäure ab und geht in das freie Phenylhydrazinderivat über vom Schmelzp. 149°, was die Analyse bestätigte.

---

[1]) Dies. Journ. [2] 47, 116; [2] 55, 140.
[2]) Das. [2] 47, 129, 380; [2] 55, 312 ff.

0,1989 g Substanz gaben 0,5312 g CO_2 und 0,0898 g H_2O.

	Berechnet für $C_{21}H_{16}N_3Cl$:	Gefunden:
C	72,93	72,83 %
H	4,63	5,01 „ .

Das salzsaure Salz gibt übrigens auch beim offenen Liegen langsam die Säure ab, es dissoziiert gleichfalls beim kräftigen Durchschütteln mit Wasser, schneller beim Digerieren mit heißem Wasser oder sofort beim Lösen in heißem verdünnten Alkohol.

Die Beständigkeit des Phenyhydrazinderivates gegen Salzsäure spricht dafür, daß wir ein Imidopyrazolon und kein eigentliches Phenylhydrazon vor uns haben.

Dagegen waren Versuche, ein Benzoyl- und Acetylderivat des Körpers darzustellen, erfolglos.

p-Chlor-α-cyandesoxybenzoïnoxim,

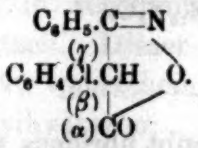
$$\begin{array}{l} C_6H_5C{=}NOH \\ | \\ C_6H_4Cl.CH.CN \end{array}$$

Das Cyanid wurde in 70 %igem Alkohol gelöst, dazu die berechnete Menge salzsaueren Hydroxylamins gegeben und $^1/_2$ Stunde lang auf dem Wasserbad am Rückflußkühler erhitzt. Auch hier schied sich das Oxim schon während des Erhitzens ab; durch Zusatz von wenig Wasser bis zur beginnenden Trübung wurde die Abscheidung des Körpers noch beschleunigt. Dieser wurde aus absolutem Alkohol gereinigt und kristallisierte so in Nädelchen vom Schmelzp. 168°. Der Körper löst sich in Natriumkarbonat und wird aus dieser Lösung durch verdünnte Säuren gefällt. In Säure ist er unlöslich, schwer löslich in Ammoniak, besitzt also saueren Charakter.

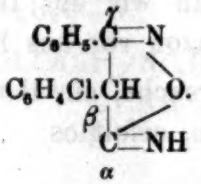
0,3026 g Substanz ergaben bei 22° und 754 mm Druck 28,40 ccm N.
0,0642 g Substanz ergaben 0,1560 g CO_2 und 0,2548 g H_2O.

	Berechnet für $C_{15}H_{11}N_2OCl$:	Gefunden:
C	66,54	66,27 %
H	4,06	4,40 „
N	10,31	10,54 „ .

γ-Phenyl-β-p-chlorphenylisoxazolon,



Ganz analog dem Umlagerungsversuch beim oben erwähnten Phenylhydrazon wurde auch mit dem Oxim der Versuch ausgeführt, mittels eines Einschlusses mit alkoholischer Salzsäure zu dem entsprechenden Umlagerungsprodukte, und zwar dem „α-Imido-β-p-chlorphenyl-γ-phenylisoxazolon" zu gelangen.



Der Schmelzpunkt des so erhaltenen chlorwasserstoffhaltigen Rohprodukts lag bei 154°. Letzteres wurde nun mit Wasser durchgeschüttelt und solange gewaschen, bis Silbernitrat im Filtrat keinen Niederschlag mehr gab. Die Substanz schmolz nach dem Umkristallisieren aus Alkohol bei 147°. Sie ist leicht löslich in Ammoniak, aus dieser Lösung fällbar durch Säuren, schwer löslich in Äther. Die Analyse ergab:

0,1688 g Substanz ergaben bei 14° und 745,2 mm Druck 7,9 ccm N = 5,39 % N.

9,1757 g Subst. ergaben 0,4261 g CO_2 und 0,0653 g H_2O = 66,14 % C und 4,12 % H.

Sie stimmt also nicht auf den erwarteten Imido-Körper, wohl aber auf das Phenyl-p-chlorphenylisoxazolon.

	Berechnet für $C_{15}H_{10}O_2NCl$:	Gefunden:
C	66,29	66,14 %
H	3,68	4,12 „
N	5,15	5,39 „.

Der Reaktionsverlauf bei dem obigen Versuch ist dahin zu deuten, daß durch den Einschluß mit alkoholischer Salzsäure das p-Chlor-α-cyandesoxybenzoïnoxim primär in das Isoxazolonimid[1]) und dieses selbst, unter Abgabe von Am-

[1]) P. S. Burns, dies. Journ. [2] 47, 105.

moniak, zum Schluß in das β-p-Chlorphenyl-γ-phenyl-α-isoxazolon übergeht. Tatsächlich ließ sich auch in der salzsäurehaltigen Mutterlauge des Ansatzes reichlich Chlorammon nachweisen.

p-Chlor-α-Cyandesoxybenzoïnbromphenylhydrazon,

$$C_6H_5CN_2HC_6H_4Br$$
$$|$$
$$C_6H_4ClCH.CN$$

3 g des Ketons wurden in 70%igem Alkohol gelöst und mit der berechneten Menge p-Bromphenylhydrazin, welches ebenfalls in 70%igem Alkohol gelöst war, ca. 1 Stunde lang auf dem Wasserbade am Rückflußkühler erhitzt. Dann wurde Wasser bis zur Trübung zugesetzt und wieder bis zur klaren Lösung erhitzt. Beim Erkalten schieden sich blätterige Kristalle aus, die, aus absolutem Alkohol umkristallisiert, den Schmelzp. 144° besaßen. Löslich in verdünnter Säure beim Erwärmen, daraus fällbar durch Alkali, unlöslich in Natriumkarbonat und Natronlauge, also basischen Charakters. (Imidopyrazolon).

Die Analyse stimmt auf das erwartete Produkt.

0,1986 g Substanz ergaben bei 9° und 750 mm Druck 17,00 ccm N.

	Berechnet für $C_{21}H_{15}N_3ClBr$:	Gefunden:
N	9,89	10,16 %.

p-Chlor-α-Cyandesoxybenzoïndiphenylhydrazon,

$$C_6H_5.CN.N(C_6H_5)_2$$
$$|$$
$$C_6H_4Cl.CH.CN$$

Dieser Körper wurde auf die gleiche Weise, wie das Bromphenylhydrazon, unter Anwendung der berechneten Menge Diphenylhydrazin gewonnen. Er stellt klare, durchsichtige, farblose Kristalle dar vom Schmelzp. 95°. Die Reinigung, welche durch Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol geschah, ist, des tiefen Schmelzpunktes des Produktes wegen, sehr schwierig und die Ausbeute daher auch eine sehr geringe.

0,1283 g Substanz ergaben bei 735 mm Druck und 12° ein Volumen von 11 ccm N.

	Berechnet für $C_{27}H_{20}N_3Cl$:	Gefunden:
N	9,96	9,84 %.

Versuche, Kondensationsprodukte des Ketons mit Aminen zu erhalten, mißlangen; so wurde bei einem Ansatz mit Anilin das Ausgangsmaterial, das Keton, zurückerhalten. Ebenso blieben Versuche mit p-Toluidin und Benzidin ergebnislos; auch Hydrazin lieferte, trotz mehrfacher Variation der Versuchsbedingungen, kein Reaktionsprodukt, da es, als starke Base, spaltend auf das Ketocyanid wirkt.

Chlordesoxybenzoïnkarbonsäureamid,

$$C_6H_5CO$$
$$|$$
$$C_6H_4ClCH.CO.NH_2$$

Erhitzt man das Benzoyl-p-chlorbenzylcyanid mit alkoholischer Salzsäure bei Wasserbadtemperatur 2 Stunden lang im Einschlußrohr, so bildet sich unter Entstehung von Chlorammonium und unter Abspaltung von Kohlensäure nur das Chlordesoxybenzoïn vom Schmelzpunkt 133°. Dagegen führt folgendes Verfahren ganz ausgezeichnet zur Gewinnung des Säureamids.

Das Keton wurde in reine konzentrierte Schwefelsäure eingetragen; beim Erwärmen derselben auf dem Wasserbade erfolgte Lösung mit brauner Farbe. Nach mehrstündigem Stehen wurde durch Eingießen in Wasser eine sehr reichliche, flockige Fällung erzielt. Das reine Material wurde durch mehrmaliges Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol gewonnen. Feine, weiße Nädelchen vom Schmelzp. 196°; sie sind leicht löslich in Äther, löslich in Wasser, ebenso in heißer Natronlauge, fällbar durch Säure, unlöslich in Ammoniak.

Die Werte der Analyse stimmen auf das Säureamid.

0,1961 g Substanz ergaben bei 7° und 760 mm Druck 9,00 ccm N.
0,1185 g Substanz ergaben 0,4753 g CO_2 und 0,0913 g H_2O.

	Berechnet für $C_{15}H_{13}O_2N$:	Gefunden:
C	65,42	65,81 %
H	5,11	4,38 „
N	5,14	5,11 „.

Das Säureamid gibt beim Stehen mit Natronlauge schon in der Kälte langsam Ammoniak ab unter Übergang in Chlorphenylessigsäure und Benzoësäure.

Oxim der Chlordesoxybenzoïnkarbonsäure,

$$\begin{array}{l} C_6H_5C{=}N.OH \\ | \\ C_6H_4Cl.CH.COOH \end{array}.$$

Um das Oxim des Säureamids zu erhalten, wurde letzteres in ca. 90%igem Alkohol gelöst, mit einer wäßrigen Lösung der berechneten Menge salzsaueren Hydroxylamins vermischt und $1^1/_2$ Stunden lang gekocht. Beim Erkalten der Lösung schieden sich undeutlich ausgebildete Kriställchen aus, die, aus verdünntem Alkohol umkristallisiert, bei 153° schmelzen. Das Produkt ist schwer löslich in kaltem Natriumkarbonat, löslich in kaltem Ammoniak; durch Säuren, in denen selbst es sich nicht löst, wird es gefällt. Ferner löst es sich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln.

0,2001 g Substanz ergaben bei 13° und 735 mm Druck 9,3 ccm N.
0,2005 g Substanz ergaben bei 14° und 742 mm Druck 8,7 ccm N.

Die Analyse stimmt auf das Oxim der Säure, nicht aber auf das des Säureamids.

	Berechnet für $C_{15}H_{12}O_3NCl$:	Gefunden:	
		I.	II.
N	4,83	5,02	4,98 %.

Die Mutterlauge von obigem Ansatz enthält tatsächlich reichlich Chlorammon.

Die Analyse könnte ebenso auf das Anhydrid der Säure (Isoxazolon) bezogen werden, dessen Stickstoffgehalt sich auf 5,15% berechnet, und dessen Entstehung nicht ausgeschlossen war.

$$\begin{array}{l} C_6H_5.C{=}N \\ | \quad \diagdown \\ C_6H_4Cl.CH \quad O. \\ | \quad \diagup \\ CO \end{array}$$

Um einen sicheren Beweis dafür, daß das Oxim der Säure vorliegt, zu erbringen, wurde der Körper mit verdünnter Salzsäure gekocht, dann wurde filtriert und das Filtrat eingedampft. Der Rückstand enthielt salzsaures Hydroxylamin, wie die Reduktion von Silbernitrat bewies, woraus der Schluß berechtigt ist, daß der vorliegende Körper das Oxim der Säure und nicht das Isoxazolon vorstellt, da die Isoxazolone ziemlich beständig gegen Säuren sind.

Phenylhydrazon der Desoxybenzoïnkarbonsäure,

$$\begin{array}{l} C_6H_5.C{=}NNHC_6H_5 \\ | \\ C_6H_4Cl.CH.COOH \end{array}$$

Das Phenylhydrazon wurde in gleicher Weise, wie obiges Oxim, unter Anwendung von salzsaurem Phenylhydrazin dargestellt, freies Phenylhydrazin ermöglichte eine Umsetzung nicht. Der entstandene Körper zeigt, aus verdünntem Alkohol umkristallisiert, den Schmelzp. 127°, er löst sich in Natronlauge, wird aus dieser Lösung durch Säuren gefällt, in denen er unlöslich ist; in den üblichen organischen Solventien ist er durchgängig leicht löslich. In der eingedampften Mutterlauge wurde Chlorammonium nachgewiesen. Am einfachsten läßt sich der Körper dadurch reinigen, daß man ihn in verdünnter Natronlauge löst und mit Salzsäure fällt, worauf man ihn aus verdünntem (ca. 80%igen) Alkohol reinigt. Amorphes weißes Pulver, das sich allmählich, schon beim Stehen an der Luft, zersetzt, Schmelzp. 130°.

0,1545 g Substanz ergaben bei 18° und 744 mm Druck 10,5 ccm N

	Berechnet für $C_{21}H_{17}O_2N_2Cl$:	Gefunden:
N	7,68	7,86 %.

Dem Gedanken, daß hier, in Analogie mit den Verhältnissen beim Cyanid, anstatt des Hydrazons sofort das Pyrazolonderivat sich gebildet haben könnte, steht das Analysenresultat entgegen, da das letztere an Stelle von 7,68% N 8,05% verlangen würde.

Chlordesoxybenzoïnkarbonsäure,

$$\begin{array}{l} C_6H_5.CO \\ | \\ C_6H_4Cl.CH.COOH \end{array}$$

Diese Säure konnte, wiewohl die verschiedensten Methoden zu ihrer Darstellung angewandt wurden, nicht isoliert werden. Beim Kochen des Säureamids mit verdünnter Salzsäure wurden Ammoniak und Kohlensäure abgespalten und Chlordesoxybenzoïn erhalten. Ebenso resultatlos verlief ein Versuch, den Körper durch Kochen des Säureamids mit sehr verdünnter Salpetersäure zu erhalten, ferner ihn durch Eintragen von Natriumnitrit in eine essigsaure Lösung des Säureamids zu

gewinnen, auch Einleiten von salpetriger Säure blieb ohne Erfolg.

p-Chlordesoxybenzoïnkarbonsäureäthylester (p-Chlorphenylbenzoylessigsäureäthylester),

$$C_6H_5.CO$$
$$|$$
$$C_6H_4Cl.CH.COOC_2H_5$$

In eine absolut alkoholische Lösung von p-Chlor-α-cyandesoxybenzoïn wurde trockenes Salzsäuregas bis zur Sättigung eingeleitet und diese Lösung 2 Tage lang bei Zimmertemperatur in einem Druckkolben stehen gelassen, dann wurde Wasser im Überschuß zugesetzt und das abgeschiedene Öl mit Äther aufgenommen. Nach dessen Verdunstung blieb eine Kristallmasse zurück, die, aus verdünntem Alkohol umkristallisiert, feine Nadeln vom Schmelzp. 91° lieferte.

Beim Kochen mit Wasser oder verdünntem Alkali zeigte sich ein intensiver Geruch nach Fruchtbonbons. Bei der Verseifung mit Natronlauge wird Benzoësäure und p-Chlorphenylessigsäure gebildet.

0,1936 g Substanz ergaben 0,4768 g CO_2 und 0,0939 g H_2O.

	Berechnet für $C_{17}H_{15}O_3Cl$:	Gefunden:
C	67,43	67,16 %
H	4,95	5,38 „.

p-Chlordesoxybenzoïnkarbonsäuremethylester,

$$C_6H_5.CO$$
$$|$$
$$C_6H_4Cl.CH.COOCH_3$$

Dieser Ester wurde auf dieselbe Weise, wie der eben erwähnte erhalten. Beim Verdunsten des ätherischen Auszugs schied sich eine schmierige Masse aus, deren Reinigung sehr schwer fiel. Durch Lösen in Ligroïn und Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol wurde schließlich ein Produkt vom Schmelzp. 176° erhalten.

0,1731 g Substanz ergaben 0,4220 g CO_2 und 0,0718 g H_2O.

	Berechnet für $C_{16}H_{13}O_3Cl$:	Gefunden:
C	66,55	66,48 %
H	4,50	4,60 „.

Der Methylester ist wenig beständig, beim Kochen mit Natronlauge tritt sehr rasch Verseifung und weitergehende Säurespaltung ein. Beim Erhitzen mit Wasser ist der Ester flüchtig, die Dämpfe riechen intensiv esterartig.

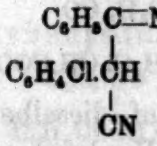
Bei einem Versuche, das Phenylhydrazon des Äthylesters der Säure zu gewinnen, wurde unter Anwendung von salzsaurem Phenylhydrazin in verdünnter alkoholischer Lösung ein Kristallbrei erhalten, dessen Reinigung aus verdünntem Alkohol gelang. Man erhält so ein Produkt vom Schmelzpunkt 127°, welches die Eigenschaften des Hydrazons der Säure besaß. Die Annahme, daß letzterer Körper vorlag, wurde durch das Resultat der Analyse zur Gewißheit erhoben.

0,1657 g Substanz ergaben bei 12° und 745 mm Druck 10,7 ccm N

	Berechnet für $C_{21}H_{17}O_2N_3Cl$:	Gefunden:
N	7,68	7,52 %.

Diese Verseifung des Säureesters beim Kochen mit salzsaurem Phenylhydrazin ließ die Hoffnung aufkommen, daß man durch Zersetzung des Säureesters mit Salzsäure zur freien Säure selbst kommen würde, aber ein dahin gehender Versuch schlug fehl. Es ist daher anzunehmen, daß bei obigem Phenylhydrazon sich erst das Hydrazon des Säureesters bildet und dann sekundär die Verseifung herbeigeführt wird.

Imido-p-chlor-α-cyandesoxybenzoïn,



Leitet man in eine ätherische Lösung des Ketocyanides trocknes Ammoniakgas ein, so erhält man eine kristallinische Ausfällung des Ammonsalzes desselben.

Dasselbe ist wenig beständig, es dissoziiert beim Liegen an der Luft ziemlich rasch; unter Abgabe des Ammoniaks bildet sich das p-Chlor-α-cyandesoxybenzoïn zurück. Dieses Ammonsalz ist Zwischenstufe zur Bildung des Imido-p-chlor-α-cyandesoxybenzoïns.

Zur Gewinnung des letzteren wurden einige Gramm des p-Chlorbenzylcyanids in einem U-Rohr auf 160°—170° im Ölbade erhitzt und trockenes Ammoniakgas über die Schmelze geleitet. Nach einem 20 Minuten lang währenden Durchleiten wurde die Reaktion unterbrochen und die grün gefärbte Schmelze in wenig absolutem Alkohol gelöst. Es schieden sich beim Stehen feine, farblose Nädelchen des Iminoderivates vom Schmelzp. 174° aus.

0,1652 g Substanz ergaben bei 752 mm Druck und 10° ein Volumen von 15,60 ccm N.

	Berechnet für $C_{15}H_{11}N_2Cl$:	Gefunden:
N	11,00	11,18 %.

Behandlung mit Alkali führt Abspaltung von Ammoniak herbei und Kochen mit Salzsäure läßt p-Chlorbenzylcyanid zurückentstehen.

Kondensationsversuch mit p-Chlorbenzylcyanid und m-Nitrobenzoësäureester.

Wurde die berechnete Menge Natriumäthylat zu einer Mischung von Ester und Cyanid hinzugegeben, so trat, selbst bei starker Kühlung, heftige Reaktion ein, die Reaktionsmassen färbten sich erst violett, dann grün und schließlich schwarz. Nach mehrtägigem Stehen wurde das Produkt in Wasser gelöst, mit Äther ausgeschüttelt und die wäßrige Lösung durch Salzsäure zersetzt. Das sich hierbei abscheidende Öl wurde mit Äther aufgenommen. Nach dem Abdunsten des letzteren blieb ein öliger Rückstand, aus dem trotz vielfach variierter Methoden kein reiner Körper erhalten werden konnte. Auch beim allmählichen Eintragen eines Gemisches von Ester und Cyanid in Natriumäthylat, welches mit vollkommen trockenem Äther angeschwemmt war, trat die Reaktion gleich heftig ein, wie vorher. Eine weitere Verarbeitung des Ansatzes lieferte hier das gleiche Resultat. Die Schmieren, welche sich gebildet hatten, wurden schließlich fest erhalten durch Behandeln derselben mit Wasserdampf. Aus der wäßrigen Flüssigkeit schieden sich gelbe Kristalle aus, die als m-Nitrobenzoësäure erkannt wurden. Der jetzt fest gewordene, braun gefärbte Rückstand schied aus

verdünnter alkoholischer Lösung, nach mehrfachem Kochen mit Tierkohle und nach mehrtägigem Stehen eine reichliche Kristallmasse ab, die ebenfalls nur aus m-Nitrobenzoësäure bestand.

Phenaceto-p-chlorbenzylcyanid,
α-Cyan-α-p-chlorphenyl-γ-phenylaceton,

$$C_6H_5.\overset{\gamma}{C}H_2.\overset{\beta}{C}O$$
$$|$$
$$C_6H_4Cl.\underset{\alpha}{C}H.CN$$

Die äquimolekularen Mengen Phenylessigsäureäthylester, p-Chlorbenzylcyanid und Natriumäthylat wurden solange auf dem Wasserbade erwärmt, bis sich eine sirupdicke, braune Flüssigkeit gebildet hatte. Dieser Ansatz unterschied sich von dem vorerwähnten analogen dadurch, daß eine glatte Lösung des Natriumäthylates in der Mischung der Ingredienzien eintrat. Nach mehrtägigem Stehen wurde das Reaktionsgemenge ebenso, wie bei den beiden früheren Ansätzen weiter behandelt. Nach Verdunsten des Äthers hinterblieb eine körnige Kristallmasse, die in absolutem Alkohol gelöst wurde. Aus dieser Lösung schieden sich beim Erkalten feine Kriställchen in Nadelform vom Schmelzpunkt 127° ab. Sie lösen sich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln. Die Ausbeute ist eine bedeutend bessere, als wie bei der Darstellung der anderen analogen Cyanketone.

0,3549 g Substanz gaben bei 16,7° und 741,5 mm Druck 16,30 ccm N.
0,2010 g Substanz gaben 0,5245 g CO_2 und 0,0908 g H_2O.

	Berechnet für $C_{16}H_{12}ONCl$:	Gefunden:
C	71,24	71,16 %
H	4,45	5,01 „
N	5,19	5,20 „.

In Natriumkarbonat löst sich der Körper schon in der Kälte. Aus dieser alkalischen Lösung wird er durch Säuren gefällt, besitzt also saure Eigenschaften. Beim Stehenlassen mit Natronlauge in der Kälte erleidet er alsbald Zersetzung in p-Chlorbenzylcyanid und p-Chlorphenylessigsäure. Von Säuren wird er erst bei starkem und andauerndem Erhitzen angegriffen.

Oxim des Phenaceto-p-chlorbenzylcyanids,

$$\begin{array}{l} C_6H_5CH_2.C{=}NOH \\ \quad\quad\quad\quad | \\ C_6H_4Cl.CH.CN \end{array}$$

Die berechneten Mengen Cyanid, in 70%igem Alkohol gelöst, und salzsaures Hydroxylamin, in Wasser gelöst, wurden solange auf dem Wasserbade erhitzt, bis sich, noch in der Wärme, Kristalle abschieden. Diese wurden abgesaugt und bildeten nach ihrer Reinigung aus absolutem Alkohol feine Stäbchen vom Schmelzp. 125°. Löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln.

0,2167 g Substanz ergaben bei 17° und 752 mm Druck 18,80 ccm N.

	Berechnet für $C_{16}H_{13}N_2OCl$:	Gefunden:
N	9,84	9,95 %.

Der Versuch, mit Hülfe von verdünnter Salzsäure eine Abspaltung des eingetretenen Hydroxylaminrestes zu erreichen, mißlang, das Material veränderte sich bei dieser Behandlung nicht. Es bleibt demnach dahingestellt, ob wir in dem Körper vom Schmelzp. 125° das wahre Oxim, oder nicht doch schon das entsprechende Isoxazolonimid vor uns haben.

Phenylhydrazon des Phenaceto-p-chlorbenzylcyanids,

$$\begin{array}{l} C_6H_5.CH_2.C{-}N.NHC_6H_5 \\ \quad\quad\quad\quad\quad\quad | \\ C_6H_4Cl.CH.CN \end{array}$$

Die berechnete Menge des Phenaceto-p-chlorbenzylcyanids wurde in 70%igem Alkohol gelöst und dazu die berechnete Menge freien Phenylhydrazins gegeben. Diese Lösung wurde 2 Stunden lang auf dem Wasserbade im Sieden erhalten. Beim Erkalten schied sich ein Kristallbrei aus, aus dessen heißer, absoluter alkoholischer Lösung sich feine Nädelchen vom Schmelzp. 131° abschieden. Sie sind von weißer Farbe, werden aber bald an der Luft und auch im Exsikkator gelblich. Löslich sind sie in den gewöhnlich angewandten Lösungsmitteln. Wie die Analyse ergab, stellte der Körper das erwartete Produkt dar.

0,2098 g Substanz gaben bei 17,7° und 752,5 mm Druck 21,40 ccm N.

	Berechnet für $C_{22}H_{18}N_3Cl$:	Gefunden:
N	11,68	11,68 %

Auch hier ist die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, daß das Produkt das Imidopyrazolon vorstellt.

Die Darstellung des Phenaceto-p-chlorphenylessigsäureamids gelang weder durch Einleiten von gasförmiger Salzsäure in eine Eisessiglösung des Phenaceto-p-chlorbenzylcyanids, noch durch Behandeln mit konzentrierter Schwefelsäure bei verschiedenen Temperaturen.

Phenaceto-p-chlorphenylessigsäureäthylester,

$$\begin{array}{l} C_6H_5CH_2.CO \\ | \\ C_6H_4Cl.CH.COOC_2H_5 \end{array}.$$

Die Darstellung dieses Esters geschah durch Einleiten von Salzsäuregas in eine absolut alkoholische Lösung des Cyanids. Nach eintägigem Stehen der Lösung wurde dieselbe mit Wasser versetzt, der hierdurch abgeschiedene Körper wurde mit Äther aufgenommen. Nachdem dieser abgedunstet war, hatte man eine weiße Kristallmasse vor sich, welche aus absolutem Alkohol umkristallisiert wurde. Der Körper stellte so feine weiße Nädelchen vom Schmelzp. 166°—168° dar. Eine Probe auf Stickstoff ergab das Fehlen desselben. Die Analyse bestätigte, daß der Körper der erwartete Ester war.

0,2240 g Substanz gaben 0,5602 g CO_2 und 0,0125 g H_2O.

	Berechnet für $C_{18}H_{17}O_3Cl$:	Gefunden:
C	68,24	68,20 %
H	5,37	6,20 „

Durch Verseifung mit Natronlauge und Salzsäure wurde p-Chlorphenylessigsäure erhalten.

α-Chlorphenyl-β-imino-γ-phenylbutylcyanid,

$$\begin{array}{l} C_6H_5CH_2.C{=}NH \\ | \\ C_6H_4Cl{-}CH.CN \end{array}.$$

Das Produkt wurde erhalten durch Überleiten von Ammoniakgas über das in einem U-Rohr befindliche Cyanid bei

einer Temperatur von 170°. Nach einer halben Stunde wurde die Reaktion abgebrochen und die bei der Abkühlung erstarrte, braun gefärbte Masse mittels Alkohols in Lösung gebracht. Aus letzterer schieden sich schlecht ausgebildete Kristalle aus, die infolge der ihnen anhaftenden Schmieren, die eine Reinigung sehr erschwerten, eine sehr geringe Ausbeute zeitigten. Öfteres Übergießen mit Alkohol und Abpressen auf dem Tonteller ergab schließlich ein analysenreines Produkt vom Schmelzp. 67°—70°.

0,1986 g Substanz ergaben bei 17° und 756 mm Druck 24,70 ccm N.

	Berechnet für $C_{16}H_{12}N_2Cl$:	Gefunden:
N	14,28	14,35 %.

Oxymethylen-p-chlorbenzylcyanid, α-p-Chlorphenyl-β-oxyakrylsäurenitril,

$$C_6H_4Cl.C(=CH(OH)).CN$$

Die berechnete Menge vollkommen wasser- und alkoholfreien Natriumäthylats wurde in einem Kolben mit gänzlich trockenem Äther aufgeschwemmt. Hierin wurde ein Gemenge von trockenem Ameisensäureäthylester und p-Chlorbenzylcyanid in kleinen Portionen unter fortwährendem Umschütteln und Kühlen durch Eiswasser eingetragen. Der Kolben wurde, durch einen mit einem Chlorcalciumrohr versehenen Luftkühler verschlossen, 2 Tage lang stehen gelassen. Nach Verlauf dieser Zeit wurde der weiß bis gelb gefärbte Kolbeninhalt auf ein Saugfilter gebracht und dann unter Umrühren in Wasser gelöst. Zur Entfernung von überschüssigem p-Chlorbenzylcyanid wurde die Lösung mit Äther ausgeschüttelt. Nachdem dieser abgehoben war, wurde die wäßrige Flüssigkeit von neuem mit Äther versetzt und dann Salzsäure bis zur sauren Reaktion hinzugefügt. Nach dem Verdunsten des Äthers hinterblieb eine körnige Masse, die, mehrmals aus verdünntem Alkohol umkristallisiert, den Schmelzp. 157°—159° besaß. Aus sehr viel heißem Wasser schied sich der Körper in feinen weißen Kristallen vom Schmelzp. 159°—161° aus. Bei Anwendung von frisch bereitetem Natriumäthylat war die Ausbeute eine sehr gute. Der Körper löst sich in Alkohol,

Äther, Benzol, Eisessig und heißem Wasser, in Petroläther ist er unlöslich.

0,2282 g Substanz ergaben bei 17° und 763 mm Druck 15,60 ccm N.
0,1997 g Substanz ergaben 0,4405 g CO_2 und 0,0698 g H_2O.

	Berechnet für C_9H_8NOCl:	Gefunden:
C	60,16	60,11 %
H	3,34	3,88 „
N	7,79	7,96 „.

Natriumhydrat und Ammoniak bewirken sehr leicht die Zersetzung des Körpers in Cyanid und Säure. Die wäßrige Lösung besitzt saure Reaktion.

Eisenchlorid erzeugt bei genügender Verdünnung eine blaue bis violette Färbung.

Silbernitrat erleidet Reduktion sowohl in wäßriger, wie in schwach ammoniakalischer Lösung.

Man geht wohl nicht fehl, wenn man die Konstitution des vorliegenden Körpers bei Vergleich mit den ähnlichen Verhältnissen des Formylessigesters und Formylphenylessigesters als die eines Oxymethylenderivates und nicht als die eines Aldehydes annimmt. Über Versuche zur Aufklärung dieser Frage wie über weitere Kondensationsreaktionen wird in Bälde berichtet werden.

Dresden, im März 1903.

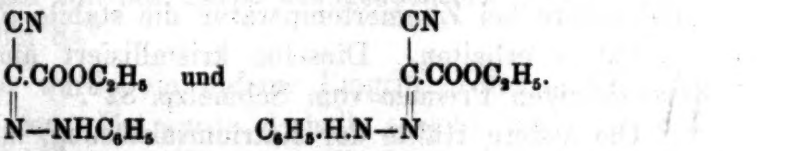
Untersuchungen aus dem organischen Laboratorium der Technischen Hochschule zu Dresden.

LVI. Zur Kenntnis des Phenylhydrazoncyanessigesters und seiner Homologen, sowie des Benzolazocyanessigesters;

von

Hans Weissbach.

Krückeberg[1]) hat nachgewiesen, daß der von Haller[2]) aufgefundene „Benzolazocyanessigester" in 2 Modifikationen (α- und β-) existiert. An seine eingehenden Untersuchungen dieser, wie ihrer Homologen schlossen sich die über andere Abkömmlinge jener Verbindungen von P. W. Uhlmann[3]), von B. Marquardt[4]) und endlich W. Lax.[5]) Alle Befunde sprechen dafür, daß die Isomerie der Modifikationen eine stereochemische ist und daß dieselben Phenylhydrazoncyanessigester und seine Abkömmlinge sind, z. B.:



Mit der Frage nach der Konstitution dieser Körper hat sich noch Kjellin[6]) beschäftigt.

Auf Anregung des Herrn Prof. E. v. Meyer habe ich die Fortsetzung dieser Untersuchungen unternommen, auch über die mir gelungene Darstellung des wahren Benzolazocyanessigesters und einige andere Versuche eine vorläufige kurze Mitteilung gemacht.[7])

---

[1]) Dies. Journ. [2] 49, 321.
[2]) Compt. rend. 106, 1171.
[3]) Dies. Journ. [2] 51, 218. [4]) Das. 52, 160.
[5]) Dies. Journ. [2] 63, 1; vergl. auch Favrel, Compt. rend. 127, 116.
[6]) Ber. 30, 1969.
[7]) Dies. Journ. [2] 57, 206.

α- und β-Phenylhydrazoncyanessigester.

Die Darstellung des Ausgangsmaterials geschah mit wenig Abänderungen nach Krückebergs Angaben.

100 g Cyanessigester wurden in 500 g absolutem Alkohol gelöst, mit 100 g Natriumacetat und 1000 g 50 %igem Alkohol versetzt und zu dieser abgekühlten Mischung (+ 5°) allmählich eine äquivalente Menge Diazobenzolchlorid hinzugefügt. Dann wurde durch Zusatz von Sodalösung zum Zwecke der Abstumpfung der überschüssigen Salzsäure der Ester noch vollständig abgeschieden. Der gebildete Niederschlag wurde abgesaugt und lieferte das Gemisch von α- und β-Phenylhydrazoncyanessigester. Ersterer entsteht nach meinen Beobachtungen stets in größerer Menge.

Wesentlich förderlich für die Güte der Ausbeute ist die Vernichtung eines Uberschusses an salpetriger Säure durch Harnstoff. Bei Beobachtung dieser Vorsicht wurden theoretische Ausbeuten erhalten.

Das gewonnene Rohprodukt wurde in verdünnter wäßriger Natronlauge gelöst und aus der einen Hälfte durch Fällen mit Kohlensäure bei Zimmertemperatur die stabile β-Modifikation des Esters erhalten. Dieselbe kristallisiert aus Ligroïn in durchsichtigen Prismen vom Schmelzp. 82°.

Die andere Hälfte der Natriumsalzlösung, mit verdünnter Salzsäure oder Essigsäure behandelt, schied den α-Körper aus. Da dieser bereits durch wiederholtes Umkristallisieren oder durch Erwärmen des Lösungsmittels ganz oder teilweise in die β-Modifikation übergeht, wurde das Umkristallisieren vermieden und die Reinigung durch mehrmaliges Lösen in Äther, Filtrieren der Lösung und Fällen mit Petroleumäther vorgenommen. Es wurden gut ausgebildete Nadeln erhalten die genau den verlangten Schmelzp. 125° hatten.

Um die eben beschriebene α-Modifikation zu erhalten, muß bei gewöhnlicher Temperatur operiert werden. Denn fügt man zu einer auf 60° erwärmten Lösung des Natriumsalzes des Esters ebenfalls auf 60° erwärmte verdünnte Essigsäure, so scheiden sich Öltröpfchen aus, die nach kurzer Zeit erstarren und bei näherer Untersuchung sich als β-Modifikation erweisen.

Einmal wurde der labile Ester erhalten durch Kochen des noch ungetrennten Ausgangsmaterials mit Acetylchlorid am Rückflußkühler. Die Lösung erstarrte nach dem Erkalten und gab, abfiltriert, den α-Körper in schönen gelben Nadeln vom Schmelzp. 125°.

Darstellung des Benzolazocyanessigesters.
(γ- und δ-Modifikation.)

Leitet man Kohlensäure in eine auf etwa 60° erwärmte Lösung des Kalium- oder Natriumsalzes des Esters, so scheidet sich neben dem gelben Körper ein roter aus. Aus Ligroïn umkristallisiert, erhält man ein Gemisch von größeren roten Kristallen mit feinen gelben Nädelchen. Die roten Kristalle sind in Ligroïn etwas leichter löslich als die gelben. (Auf dieser Beobachtung beruhte der erste Trennungsversuch beider.) Die roten Kristalle wurden dann mechanisch ausgelesen und noch mehrmals aus Ligroïn umkristallisiert. Auf diese Weise wurde nach und nach ein einheitliches Produkt erhalten, genau von der Farbe des Azobenzols. Der Schmelzpunkt liegt bei 84°.

Zunächst wurde ein tieferer Eingriff in das Molekül des Esters vermutet. Es wurde deshalb sowohl eine Stickstoff- wie eine Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung vorgenommen.

I. 0,1878 g Substanz ergaben 33,0 ccm Stickstoff bei 23° und 752 mm Barometerstand, entsprechend 19,56 % N.

II. 0,1929 g Substanz ergaben 0,0953 g Wasser = 5,48 % H und 0,4351 g Kohlensäure = 61,04 % C.

Stellt man diese Zahlen den von Krückeberg für die gelben Modifikationen gefundenen, bezw. den für diese aus der Formel berechneten Zahlen gegenüber, so sieht man, daß der rote Körper die gleiche prozentische Zusammensetzung hat, wie die bekannten gelben.

	Berechnet:	Gelbe Modifikation (nach Krückeberg):	Roter Körper:
H	5,07	5,15	5,48 %
C	60,83	60,73	61,04 „
N	19,35	19,42	19,56 „.

Es wurde nun versucht, die Konstitution des Körpers aufzuklären, sowie bessere Darstellungs- und Trennungsmethoden der gelben und roten Kristalle zu finden.

Bei einem zu anderem Zwecke vorgenommenen Versuche, wurde der rote Körper einmal erhalten durch Zugießen von flüssigem Chlorkohlenoxyd zu der kalten alkalischen Natriumsalzlösung der α-Modifikation.

Die an rotem Körper weitaus reichste Ausbeute aber wurde auf folgende Weise erhalten:

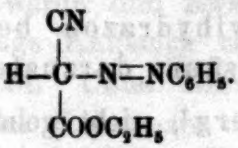
Zu einer unter 0° abgekühlten Lösung von Cyanessigester in Alkohol wurde eine Lösung von Isodiazobenzolhydrat zugefügt, die durch Vermischen von Diazobenzolchlorid mit einer möglichst starken Natronlauge von derselben niedrigen Temperatur, frisch bereitet war. Je mehr Kältegrade das Thermometer zeigte, um so besser war die Ausbeute.

Bei allen den angegebenen Methoden entsteht gleichzeitig der gelbe Ester, und es galt nun ein Trennungsverfahren ausfindig zu machen, das möglichst in nur einer Operation und mit geringem Materialverlust eine vollständige Scheidung der beiden Körper herbeiführte.

Eine Verbesserung fand sich in der Anwendung von verdünnter Sodalösung als Extraktionsmittel, da in dieser der rote Körper bei weitem leichter löslich ist, als der gelbe.

Um aber eine vollständig glatte Trennung zu erzielen, ist es nötig, das Gemisch der beiden Körper mit etwa einem Viertel bis zur Hälfte der berechneten Menge Acetylchlorid — je nachdem der gelbe Ester in größerer oder geringerer Menge vorhanden ist — in ein Bombenrohr einzuschließen und ca. 3 Stunden lang auf 100° zu erhitzen. Der gelbe Körper wird hierdurch acetyliert (s. w. u.), der rote bleibt unverändert. Letzterer nun ist, wie schon erwähnt, in kaltem Ligroïn ziemlich leicht löslich, das Acetylprodukt aber darin vollkommen unlöslich.

Das eben angeführte chemische Verhalten des neuen Körpers, d. h. die Unangreifbarkeit durch Acetylchlorid, wie auch durch Benzoylchlorid, spricht zugleich mit der roten Farbe dafür, daß ein Azokörper vorliegt, nämlich (auf Grund der obigen Analyse) der Benzolazocyanessigester:



Löst man die rote Modifikation in verdünnter Natronlauge und fällt bei Zimmertemperatur mit Kohlensäure, so fällt sie unverändert wieder aus; fällt man dagegen mit verdünnter Salzsäure, so erhält man einen roten Körper vom Schmelzp. 118°. Aus Ligroïn umkristallisiert, verändert er seinen Schmelzpunkt nicht, auch sinkt derselbe bei nochmaligem Schmelzen nicht herab, wie dies bei der gelben α-Modifikation des Krückebergschen Esters, die bekanntlich ebenfalls durch Fällen mit Salzsäure erhalten wird, der Fall ist; er stellt also nicht die labile Form dar zu dem roten Körper vom Schmelzp. 84°.

Die Analysen dieses Körpers bewiesen die gleiche prozentische Zusammensetzung wie die der bisher genannten:

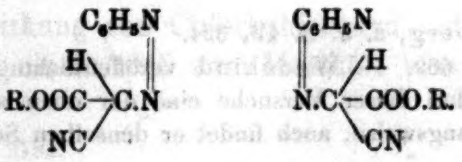
I. 0,3318 g Substanz ergaben bei 16° und 749 mm 56,0 ccm Stickstoff, entsprechend 19,38 % N.

II. 0,1231 g Substanz gaben 0,0577 g H_2O = 5,21 % H und 0,2416 g CO_2 = 60,91 % H.

	Berechnet:	Gefunden:
H	5,07	5,21 %
C	60,83	60,91 „
N	19,35	19,38 „.

Durch Acetylchlorid wird auch dieser Körper nicht angegriffen.

Wenn man die Krückebergschen α- und β-Modifikationen als stereoisomer auffassen will, so liegt die Annahme nahe, daß auch die beiden roten Körper (vom Schmelzp. 84° und 118°) stereoisomere Formen ein- und desselben Körpers sind, des Benzolazocyanessigesters:



Versuch, die Phenylhydrazon- bezw. Benzolazocyanessigsäure darzustellen.

Da es Krückeberg[1]) nicht gelungen war, durch Verseifung seines Esters die entsprechende Säure zu erhalten, versuchte ich die direkte Einwirkung von Diazobenzolchlorid auf Cyanessigsäure.

Versetzt man eine wäßrige Lösung von Cyanessigsäure mit einer Diazobenzolchloridlösung, so erfolgt keine sichtbare Reaktion. Erst beim Neutralisieren mit Soda scheidet sich ein schön rot gefärbter Körper aus. Derselbe wurde zur Entfernung einer mitgebildeten Schmiere in Ammoniak gelöst und mit Salzsäure gefällt. Darauf aus Alkohol umkristallisiert, ergab er prachtvoll goldig schillernde rote Blättchen mit dem Schmelzp. 158°. Mit konzentrierter Schwefelsäure geben dieselben eine dunkelviolette Lösung.

Es stellte sich heraus, daß die erwartete Säure nicht entstanden war, vielmehr waren 2 Mol. Diazobenzolchlorid mit 1 Mol. Cyanessigsäure in Reaktion getreten unter Bildung von Formazylcyanid:

$$CH_2CNCOOH + 2C_6H_5NNCl =$$
$$\begin{matrix} C_6H_5NHN \\ C_6H_5N{=}N \end{matrix}\!\!>\!C.CN + 2HCl + CO_2.$$

Eine Stickstoffbestimmung ergab für 0,1225 g Substanz 28,9 ccm Stickstoff bei 13,5° und 755 mm Barometerstand, entsprechend 28,00 % N

Für $CN.C\begin{matrix} NNHC_6H_5 \\ N{=}NC_6H_5 \end{matrix}$

	berechnet:	gefunden:
N	28,1	28,00 %.

Das Formazylcyanid wurde zuerst auf anderem Wege von v. Rothenburg[2]) gewonnen. Da derselbe, wie er angibt, es nicht näher untersucht hat, unternahm ich einige Versuche damit.

---

[1]) Krückeberg, a. a. O. 49, 324.

[2]) Ber. 27, 689. — Wedekind veröffentlichte (Ber. 30, 2995) kurz nach Abschluß dieser Versuche eine der oben angegebenen ganz ähnliche Darstellungsweise; auch findet er denselben Schmelzpunkt 158° bis 159°.

Formazylcyanid wurde zum Zwecke der Verseifung mit der berechneten Menge Kalilauge ca. $1^1/_2$ Stunde lang am Rückflußkühler gekocht. Unter Entweichen von Ammoniak ging das Cyanid in das Kaliumsalz der Formazylkarbonsäure über, die auf Zusatz von Salzsäure als roter Niederschlag ausfiel. Aus Alkohol umkristallisiert, hatte sie den Schmelzpunkt 163°.

Eine Stickstoffbestimmung lieferte folgendes Resultat:

0,1290 g Substanz gaben bei 11° und 760 mm 22,5 ccm Stickstoff, entsprechend 20,96 % N.

Für $COOH.C\begin{cases} N{=}NC_6H_5 \\ N.NHC_6H_5 \end{cases}$

	berechnet:	gefunden:
N	20,89	20,96 %.

Die schwach alkalische Lösung des Natriumsalzes der Formazylkarbonsäure wurde mit Salpetersäure neutralisiert und aus dieser Lösung das Silber- und Bleisalz mit Silbernitrat resp. Bleinitrat gefällt. Ersteres fällt als schwarzvioletter, letzteres als fleischfarbener Niederschlag.[1])

Versuch, das Anilid des Phenylhydrazoncyanessigesters darzustellen.

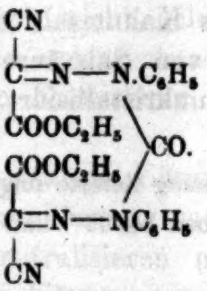
Krückeberg hatte durch Einwirkung von Ammoniak auf den Phenylhydrazoncyanessigester das Amid der entsprechenden Säure erhalten. Es wurde versucht, das Anilid auf ähnlichem Wege zu erhalten. Anilin und Ester wurden in äquimolekularen Mengen in alkoholischer Lösung am Rückflußkühler gekocht, im Druckkolben gekocht, endlich im Schießrohr auf 200° erhitzt. Alle diese Versuche, auch bei direkter Einwirkung von Anilin auf den Ester (ohne Lösungsmittel), gaben negative Resultate.

Einwirkung von Chlorkohlenoxyd auf die Krückebergschen Ester.

Die Einwirkung von Chlorkohlenoxyd auf den Ester war in der Weise gedacht, daß zwei Moleküle vom Kaliumsalz des

[1]) Ber. 25, 3185.

Esters mit einem Molekül Chlorkohlenoxyd unter Bildung von zwei Molekülen Chlorkalium zusammentreten sollten, verbunden durch >CO:



Das Kaliumsalz des Esters (dargestellt aus dem β-Ester und titrierter alkoholischer Kalilauge) wurde 3 Stunden lang bei 110° im Luftbade getrocknet. 5 g dieses Salzes wurden in Benzol suspendiert und Chlorkohlenoxyd bis zur Sättigung eingeleitet. Darauf wurde die Flüssigkeit $^1/_2$ bis $^3/_4$ Stunde lang im Wasserbade gekocht und von dem ausgeschiedenen Chlorkalium abfiltriert. Nach dem Verdunsten des Benzols schieden sich hellgelbe Kristalle aus, umgeben von einer braunen Schmiere. Zur Entfernung dieser wurde die Masse wieder in Benzol gelöst und mit Tierkohle gekocht. Der Schmelzpunkt der dann ausgeschiedenen Kristalle lag bei 125°. Es hatte sich also aus dem Kaliumsalze des β-Esters die α-Modifikation gebildet. Zum Beweise hierfür wurde der erhaltene Körper in sein Natriumsalz übergeführt und mit Kohlensäure gefällt. Es fiel die β-Modifikation vom Schmelzpunkt 82° aus.

Einwirkung von Acetylchlorid auf die Krückebergschen Ester.

Krückeberg[1]) hatte eine Acetylierung des Esters durch Essigsäureanhydrid nicht erzielt. Es wurde deshalb die Einwirkung von Acetylchlorid auf denselben untersucht.

Angewandt wurde zunächst der stabile Ester. Derselbe wurde vorher mehrere Tage lang im ausgepumpten Exsikkator getrocknet.

Durch Kochen einer Lösung von Ester in Acetylchlorid fand keine Einwirkung statt. In der nach dem Erhitzen ver-

[1]) A. a. O. 49, 327.

korkten Flasche schieden sich nach einigen Tagen schön ausgebildete, zentimetergroße Kristalle von unverändertem Ester aus.

Besser glückte der Einschluß mit Acetylchlorid. 5 g trockner Ester wurden mit einem geringen Überschuß von Acetylchlorid in ein Bombenrohr eingeschlossen und drei Stunden lang auf 90°—100° im Schießofen erhitzt. Nach dem Erkalten zeigte sich eine gelblich-weiße Kristallmasse. Dieselbe wurde abgesaugt und mit Benzol gewaschen. Ihr Schmelzpunkt lag bei 154°—155°.

Bei den Versuchen, den gewonnenen Körper umzukristallisieren, fand sich, daß er in den meisten Lösungsmitteln nicht oder sehr schwer löslich war. Als am besten geeignet wurde schließlich Aceton verwandt.

Hierbei konnte man folgende Eigentümlichkeit beobachten. Nach dem Lösen des erhaltenen Produktes und Filtrieren der Lösung schieden sich feine weiße, undurchsichtige Nädelchen aus. Diese wurden mittelst Saugfilters abfiltriert. Sie schmolzen bei 158°. In der zurückbleibenden Mutterlauge bildeten sich nun, bei weiterem Verdunsten des Acetons, nicht, wie man hätte erwarten sollen, wieder Nadeln, sondern gut ausgebildete, durchsichtige, harte Tafeln vom Schmelzp. 166°.

Filtriert man die Nädelchen nicht rechtzeitig ab, so lösen sie sich allmählich wieder auf und man erhält nur die eben beschriebenen Tafeln. Kristallisiert man letztere nochmals um, so ist das vorübergehende Auftreten der Nädelchen nicht wieder zu beobachten.

Die Nadeln bilden also die labile Form des erhaltenen Körpers, die wir nach dem Vorgange von Krückeberg mit α-Modifikation bezeichnen können, im Gegensatz zu den die stabile β-Modifikation bildenden Tafeln.

Durch wiederholtes Schmelzen geht die α-Modifikation nicht in die β-Modifikation über.

Die Analysen stimmen auf den acetylierten Ester.

A) α-Modifikation:

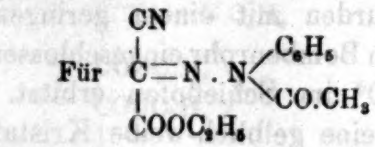
I. 0,1916 g Substanz gaben 27,3 ccm Stickstoff bei 13,5° und 740,5 mm = 16,38 % N.

II. 0,1779 g Substanz gaben 0,0810 g H_2O = 5,11 % H und 0,3348 g CO_2 = 60,35 % C.

B) β-Modifikation:

I. 0,2115 g Substanz gaben 29,1 ccm Stickstoff bei 11,5° und 758 mm, entsprechend 16,3 % N.

II. 0,2283 g Substanz ergaben 0,1033 g H_2O = 5,02 % H und 0,5059 g CO_2 = 60,43 % C.



Für $C_{12}H_{11}O_3N_3$

	berechnet:	gefunden: α)	β)
C	60,23	60,35	60,43 %
H	5,02	5,11	5,02 „
N	16,21	16,38	16,33 „.

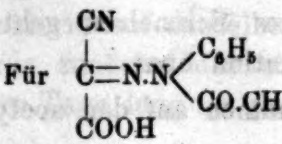
Die α-Modification des gelben Esters lieferte, wie zu erwarten war, wegen ihrer großen Labilität dieselben Acetylverbindungen.

Verseifung des acetylierten Esters zur entsprechenden Säure.

Verreibt man den acetylierten Ester in einer Reibschale mit verdünnter Natronlage, so erhält man einen gelben Körper. Besser gewinnt man denselben, wenn man den acetylierten Ester mit der berechneten Menge Natronhydrat kurze Zeit am Rückflußkühler kocht.

Der Ester wird auf diese Weise verseift und man erhält das Natriumsalz der Acetylphenylhydrazoncyanessigsäure. Die freie Säure fällt auf Zusatz von verdünnten Mineralsäuren als voluminöser, flockiger, gelber Niederschlag. Auch sie ist, wie ihr Ester, in den meisten Lösungsmitteln schwer löslich. Aus Aceton kristallisiert sie in feinen Nadeln vom Schmelzp. 210°.

0,1312 g Substanz gaben bei 18° und 754 mm 29,8 ccm Stickstoff, entsprechend 18,26 % N.



Für $C_{11}H_9O_3N_3$

	berechnet:	gefunden:
N	18,18	18,26 %.

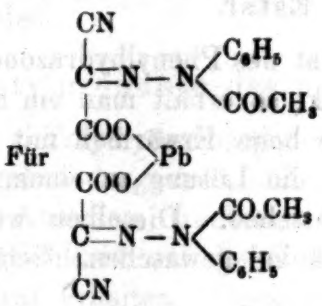
Mit Metallsalzen erhält man aus dem Natriumsalz der Säure verschieden gefärbte Niederschläge. Kupfersulfat gibt

ein grünes Salz, Silbernitrat ein gelbes, an der Luft sich langsam dunkel färbendes, Bleiacetat endlich ein weißes.

Letzteres wurde analysiert:

0,3750 g des getrockneten Bleisalzes wurden in ein wenig verdünnter Salpetersäure auf dem Wasserbade gelöst, und das Blei als Sulfat gefällt und gewogen.

0,3750 g Substanz gaben 0,1969 g $PbSO_4$ = 31,21 % Pb.

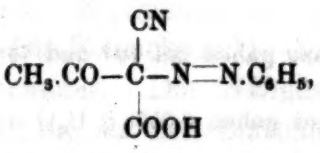


Für

berechnet:
31,03 % Pb

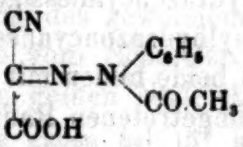
gefunden:
31,21 % Pb.

Gibt man der gefundenen Säure die Formel einer Azoverbindung, also:



so ist sie, da die Acetylgruppe an Kohlenstoff gebunden ist, als Ketonsäure aufzufassen, müßte also auch die Reaktionen dieser zeigen. Verschiedene diesbezügliche Versuche (Einwirkung von Alkalibisulfit, von Hydroxylamin, Phenylhydrazin u. a.) wurden vorgenommen, jedoch sämtlich ohne Erfolg.

Mithin kann die Acetylgruppe nicht an Kohlenstoff gebunden sein, und es kommt der Säure die schon oben angenommene Formel zu:



Diese Versuche liefern einen neuen Beweis für die Hydrazonkonstitution der Krückebergschen β-Modifikation des Esters.

Die α-Modifikation des acetylierten Esters lieferte dieselbe Säure vom Schmelp. 210°.

Beim Kochen des acetylierten Esters am Rückflußkühler mit einem Überschuß von Natronlauge wurden nach dem Erkalten bräunlich gefärbte Nädelchen in radialer Anordnung erhalten vom Schmelzp. 130°. Der außerordentlich geringen und unreinen Ausbeute wegen wurden sie nicht näher untersucht.

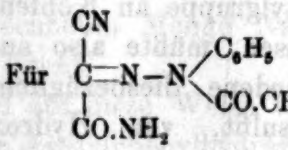
Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf den acetylierten Ester.

Fügt man zu dem Acetylderivat des Phenylhydrazoncyanessigesters alkoholisches Ammoniak, so erhält man ein schön rot gefärbtes Ammonsalz, das sich beim Erwärmen mit roter Farbe löst. Bald darauf erstarrt die Lösung zu einem Brei von feinen, goldgelben Kristallblättchen. Dieselben wurden abgesaugt und mit verdünntem Alkohol gewaschen. Schmelzpunkt 224°.

Wie zu erwarten war, hatte sich das Acetylphenylhydrazoncyanacetamid gebildet. Den Beweis dafür liefern die folgenden Analysen:

I. 0,1083 g Substanz gaben bei 10° und 766 mm 21,99 ccm Stickstoff, entsprechend 24,40 % N.

II. 0,1425 g Substanz gaben 0,0578 g H_2O = 4,51 % H und 0,2996 g CO_2 = 57,38 % C.

Für 

	berechnet:	gefunden:
C	57,39	57,38 %
H	4,85	4,51 „
N	24,35	24,40 „.

α- und β-Modifikation liefern gleiche Amide.

Der Acetylphenylhydrazoncyanessigester verhält sich also analog dem Äthylphenylhydrazoncyanessigester, d. h. beide lassen sich verseifen und beide bilden mit alkoholischem Ammoniak Amide, wobei die eingetretenen Radikale nicht abgespalten werden.

Im Gegensatz hierzu stehen die Benzoyl- und Carboxäthylverbindungen, die, wie Krückeberg[1]) angibt, sich nicht

[1]) A. a. O. 49, 333.

verseifen lassen und bei der Einwirkung von alkoholischem Ammoniak die elektronegativen Radikale abspalten und nur das bei 245° schmelzende Phenylhydrazonacetamid liefern.

Der Vollständigkeit wegen wurden die Acetylierungsversuche noch auf den p- und o-Tolyl-, sowie den m-Xylylhydrazoncyanessigester ausgedehnt, wobei interessante Verschiedenheiten im Verhalten gegen Acetylchlorid aufgedeckt wurden.

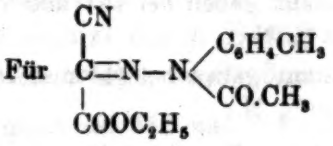
Acetylprodukte des p-Tolylhydrazoncyanessigesters.

p-Tolylhydrazoncyanessigester wurde nach Krückebergs Angaben dargestellt und im Exsikkator getrocknet.

Aus dem trockenen Ester wurde durch Einschluß mit Acetylchlorid auf die S. 403 beschriebene Weise das Acetylderivat erhalten. Dasselbe wurde abgesaugt und mit Benzol gewaschen, darauf aus Aceton umkristallisiert. Genau dieselbe Erscheinung, wie beim Acetylphenylhydrazoncyanessigester, das Auftreten zweier Modifikationen, konnte auch hier beobachtet werden. Die Schmelzpunkte der beiden Körper liegen nur 2°—3° auseinander. Die Nadeln (labile Modifikation) schmelzen bei 216°, die stabilen Blättchen bei 218°—219°.

Von einem Gemisch beider wurde eine Stickstoffbestimmung gemacht.

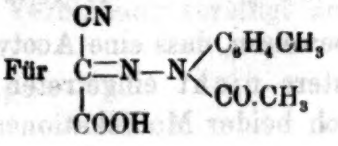
0,1601 g Substanz gaben bei 18° und 754 mm 21,6 ccm Stickstoff, entsprechend 15,44 % N.



	berechnet:	gefunden:
N	15,34	15,44 %.

Durch Verseifung des gewonnenen Esters erhält man die entsprechende Säure vom Schmelzp. 225°. Sie krystallisiert aus Aceton in feinen gelben Nädelchen.

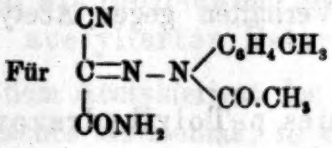
0,1021 g Substanz gaben bei 15° und 758 mm Barometerstand 15,0 ccm Stickstoff, entsprechend 17,25 % N.



	berechnet:	gefunden:
N	17,14	17,25 %.

Mit alkoholischem Ammoniak liefert der Ester das Amid der eben beschriebenen Säure. Schmelzpunkt über 250°.

0,1402 g Substanz gaben bei 15° und 742 mm 22,55 ccm Stickstoff, entsprechend 17,87 % N.



	berechnet:	gefunden:
N	17,82	17,87 %.

o-Tolyl- und m-Xylylhydrazoncyanessigester und Acetylchlorid.

Ganz anders als die p-Verbindung verhält sich der o-Tolylester bei den Versuchen, den Acetylrest in sein Molekül einzuführen.

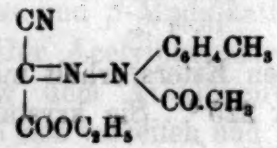
Erhitzt man denselben unter den bekannten Bedingungen mit Acetylchlorid auf ca. 100°, so erhält man schöne gelbe Nadeln, die gewaschen und aus Aceton umkrystallisiert den Schmelzp. 134° hatten.

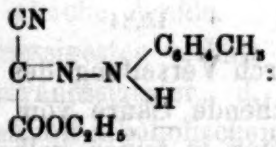
Von diesem Körper lieferten zwei Stickstoffbestimmungen folgendes Ergebnis:

1. 0,2529 g Substanz gaben bei 15° und 758 mm 40,3 ccm Stickstoff, entsprechend 18,3 % N.

2. 0,2368 g Substanz gaben bei 15° und 752 mm 38,4 ccm Stickstoff, entsprechend 18,18 % N.

Berechnet für





N	15,35	18,18 %.

gefunden:

1. 18,3 %. 2. 18,18 %.

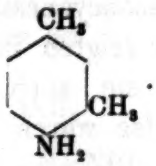
Diese Zahlen beweisen, dass eine Acetylierung des o-Tolylhydrazoncyanessigesters nicht eingetreten ist. Aus dem ursprünglichen Gemisch beider Modifikationen hat sich vielmehr,

wie der Schmelzpunkt zeigt, der β-Ester, die stabile Modifikation ausgeschieden.

Zur Bestätigung dieser Tatsache wurde der erhaltene Ester durch Lösen in Natronlauge und Fällen mit Salzsäure in die α-Modifikation (Schmelzp. 85°) übergeführt. Auf 100° erhitzt, schmolz der Körper nach dem Erstarren ein zweites Mal bei 134°, war also wieder in die β-Modifikation übergegangen.

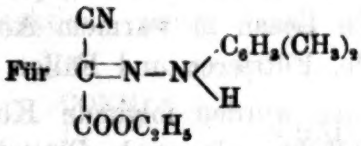
Die schon von Krückeberg[1]) und im Anschluß daran von Uhlmann[2]) beobachteten Unterschiede im physikalischen Verhalten von o- und p-Verbindungen treten also, nach vorstehenden Versuchen, auch im chemischen Verhalten auf.

Es war zu vermuten, daß in der Stellung des Methyls zur Amidgruppe im Ausgangsmaterial (Anilin, Toluidin u. s. w.) der Grund dieser Erscheinung zu suchen sei. Bestätigt sich dies, so durfte man erwarten, daß auch vom m-Xylylhydrazoncyanessigester ein Acetylderivat nicht zu erhalten war, da auch hier eine Methylgruppe in o-Stellung zum Amid steht:



Der Versuch ergab das erwartete Resultat. Aus dem Gemisch der beiden isomeren Körper war die β-Modifikation gebildet worden, was einmal durch Bestimmung des Schmelzpunktes (166°) bewiesen wurde, sowie durch folgendes:

0,1618 g Substanz gaben bei 18° und 754 mm 24,4 ccm Stickstoff, entsprechend 17,28 % N.

Für 

	berechnet:	gefunden:
N	17,14	17,28 %.

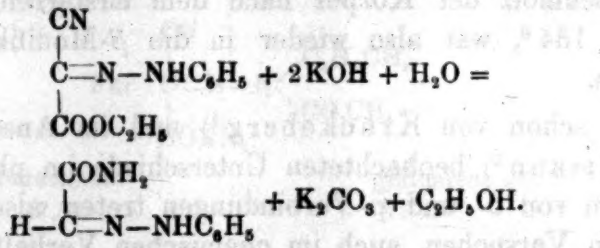
Die acetylierte Verbindung verlangt aber 14,63 % N.

---

[1]) A. a. O. 49, 351.
[2]) Das. 51, 282.

Einwirkung von wäßriger Kalilauge auf die Ester in der Wärme.

Schon Krückeberg[1]) hatte durch längeres Kochen des Phenylhydrazoncyanessigesters mit wäßriger Kalilauge das Amid der Phenylhydrazonessigsäure erhalten.



Durch weiteres Kochen dieses Amids mit Kalilauge erhielt Krückeberg das Kaliumsalz der Säure und durch Fällen mit Mineralsäuren die freie Säure.

Mit konzentrierter Salzsäure gibt das Amid ein salzsaures Salz in grünen Nadeln.

Es wurde versucht, die analogen Körper vom p-Tolyl-, o-Tolyl- und m-Xylylhydrazoncyanessigester zu erhalten. Die gewonnenen Verbindungen zeigten in ihrem chemischen Verhalten Unterschiede, wie sie auch bei den Acetylierungsversuchen beobachtet worden waren. Die Darstellung geschah wie folgt:

10 g Ester wurden in Wasser suspendiert und das doppelte der berechneten Menge Kalihydrat zugegeben. Beim Erwärmen löst sich der Ester, und die Lösung kommt ins Sieden. Plötzlich fängt sie an zu stoßen und erstarrt gleich darauf zu einem Kristallbrei von bräunlich weißen Blättchen. Dieselben kann man aus Wasser umkristallisieren; schneller aber gelingt die Reinigung durch Lösen in warmem Aceton unter Zusatz von etwas Tierkohle, Filtrieren und Fällen mit Ligroïn.

Auf diese Weise wurden folgende Körper erhalten als schwach gelblich gefärbte, glänzende Blättchen:

1. o-Tolylhydrazonacetamid, Schmelzp. 186°.
2. p-Tolylhydrazonacetamid, Schmelzp. 168°.
3. m-Xylylhydrazonacetamid, Schmelzp. 184°.

---

[1]) A. a. O. 49, 334.

Analysen.

1.

I. 0,1861 g Substanz gaben 0,1117 g H_2O = 6,67 % H und 0,4331 g CO_2 = 63,48 % C.

II. 0,2112 g Substanz gaben bei 19° und 750 mm 46,7 ccm N, entsprechend 25,15 % N.

Für $H-C(CONH_2)=N-NHC_6H_4.CH_3$

	berechnet:	gefunden:
C	63,47	63,48 %
H	6,58	6,67 „
N	25,14	25,15 „.

2.

0,1811 g Substanz gaben bei 16° und 747,5 mm 39,8 ccm Stickstoff, entsprechend 25,23 % N.

Für $H-C(CONH_2)=N-NHC_6H_4.CH_3$

	berechnet:	gefunden:
N	25,14	25,23 %.

3.

0,1522 g Substanz gaben bei 15° und 758 mm 20,0 ccm Stickstoff, entsprechend 22,10 % N.

Für $H-C(CONH_2)=N-NHC_6H_3(CH_3)_2$

	berechnet:	gefunden:
N	21,99	22,10 %.

Das p-Tolylhydrazonacetamid gibt, wie die Phenylverbindung ein salzsaures Salz, die beiden anderen Amide nicht.

Um die Säuren zu erhalten, wurden die Amide in Eisessig gelöst, und in die Lösung salpetrige Säure eingeleitet. Der Verlauf der Reaktion wurde nach folgender Gleichung erwartet:

$$H-C(CONH_2)=N-NHC_6H_5 + HNO_2 = H-C(COOH)=N-NHC_6H_5 + 2N + H_2O.$$

Das p-Tolyl-, sowie das Phenylhydrazonacetamid, das des Vergleiches wegen ebenfalls dieser Reaktion unterworfen

wurde, zersetzten sich hierbei, und es war kein greifbares Produkt zu erhalten.

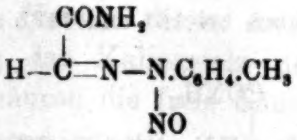
Die o-Tolyl- und m-Xylylverbindungen dagegen wurden in neue Körper übergeführt, die jedoch, wie die unten mitgeteilten Analysen zeigen, nicht die erwarteten Säuren darstellen, sondern die Zusammensetzung von Nitroso-Verbindungen besitzen.

1.

I. 0,1233 g Substanz gaben bei 19° und 754 mm 29,3 ccm Stickstoff, entsprechend 27,26 % N.

II. 0,1506 g Substanz gaben 0,0668 g H_2O = 4,93 % H und 0,2864 g CO_2 = 52,48 % C.

Für



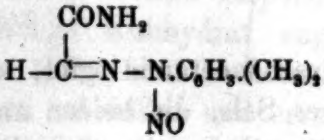
	berechnet:	gefunden:
C	52,42	52,48 %
H	4,85	4,93 „
N	27,18	27,26 „.

2.

I. 0,1303 g Substanz gaben bei 19° und 750 mm 29,4 ccm Stickstoff = 25,61 % N.

II. 0,1613 g Substanz gaben 0,0815 g H_2O = 5,62 % H und 0,3229 g CO_2 = 54,60 % C.

Für



	berechnet:	gefunden:
C	54,54	54,60 %
H	5,45	5,62 „
N	25,45	25,61 „.

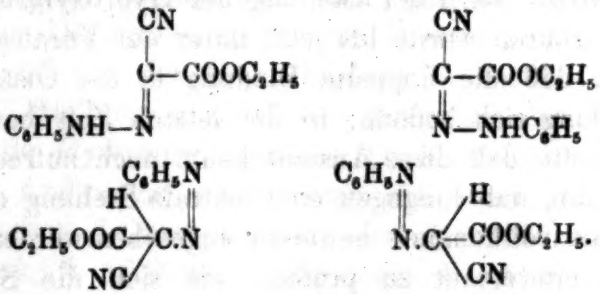
Die wichtigsten Ergebnisse der vorliegenden Arbeit sind kurz zusammengefaßt folgende:

1. Bei der Einwirkung von Diazobenzolchlorid auf Cyanessigester unter verschiedenen Bedingungen, bezw. durch weitere

Behandlung der zuerst entstandenen Produkte, erhält man vier isomere Körper, denen folgende Namen zukommen dürften:

α-Phenylhydrazoncyanessigester, Schmelzp. 125°,
β-Phenylhydrazoncyanessigester, Schmelzp. 82°,
α-Benzolazocyanessigester, Schmelzp. 118°,
β-Benzolazocyanessigester, Schmelzp. 84°.

Von diesen sind jedesmal zwei als stereoisomer anzusehen, sodaß man folgende Formeln den vier Körpern zuschreiben kann:



Zwar ist für den α-Phenylhydrazoncyanessigester der experimentelle Beweis für die Hydrazonkonstitution nicht erbracht, doch die Existenz der roten Modifikation widerlegt die frühere Annahme Krückebergs, daß die α-Verbindung zu den gemischten Azokörpern gehöre.

2. Mit Acetylchlorid bildet der Phenylhydrazoncyanessigester und Homologe Acetylderivate, die sich in zwei isomere Formen trennen lassen.

Jedoch verhindert ein zur Hydrazongruppe orthoständiges Methyl den Eintritt des Acetylrestes.

Durch Verseifung liefern die Acetylderivate eine Säure, ebenso mit Ammoniak ein Amid.

3. Durch Einwirkung von wäßriger Kalilauge in der Wärme wird das Carboxäthyl des Esters eliminiert und das Cyan unter Aufnahme von Wasser in — $CONH_2$ umgewandelt.

Hinsichtlich ihres Verhaltens hierbei zeigen der Phenylhydrazoncyanessigester und seine Homologen ähnliche Verschiedenheiten, wie sie bei den Acetylierungsversuchen beobachtet worden waren.

Über die Konstitution der Oxystearinsäuren;

von

A. A. Shukoff und P. J. Schestakoff.

Die Frage nach der Stellung der Hydroxylgruppe in den Oxystearinsäuren wurde bis jetzt unter der Voraussetzung beantwortet, daß die doppelte Bindung in der Ölsäure in der 2—3-Stellung sich befinde; in der letzten Zeit hat sich aber herausgestellt, daß diese Ansicht kaum noch aufrecht erhalten werden kann, daß hingegen eine zentrale Stellung der Doppelbindung als vollkommen bewiesen angesehen werden muß. Es war also interessant zu prüfen, wie sich die Stellung der Hydroxylgruppe in den Oxystearinsäuren mit dieser neuen Ansicht über den Ort der doppelten Bildung in der Olsäure vereinigen läßt. Die bis jetzt verfolgten Wege zur Ergründung der Stellung der Hydroxylgruppe d. i. das Verhalten der Säuren beim Erwärmen und bei der Destillation, schienen uns kaum einwandsfrei zu sein, wir haben darum folgenden Weg eingeschlagen:

Die betreffenden Oxysäuren wurden vorsichtig oxydiert, wobei sich der größte Teil in Ketosäuren verwandelte; der Rest bestand aus einem Gemisch von ein- und zweibasischen Säuren, deren Trennung und Identifizierung ohne große Schwierigkeiten gelang.

Die Stellung der Ketogruppe in den erhaltenen Ketostearinsäuren konnte auch leicht nach dem in Liebermannschen Laboratorium ausgearbeitetem Verfahren[1]) ermittelt werden, falls die erhaltenen Ketosäuren noch nicht bekannt waren. Die von uns untersuchten drei bekanntesten Oxystearinsäuren ergaben folgende Konstitution:

1. Oxysäure, erhalten aus Sulfo- bezw. Jod-Ölsäure, β-Oxystearinsäure nach Saytzeff[2]), α-Oxystearinsäure nach

[1]) Vergl. Baruch, Ber. 27, 112.
[2]) Dies. Journ. [2] 35, 369.

Geitel[1]) zeigte die Konstitution einer 1,10-Oxystearinsäure.

2. Oxysäure, erhalten aus Sulfo- bezw. Jodoso-Ölsäure, α-Oxystearinäure nach Saytzeff[2]), zeigte die Konstitution einer 1,11-Oxystearinsäure.

3. Das Stearolakton[3]) zeigte die Konstitution eines 1—4-Laktones.

Diese Resultate stimmen sehr gut mit der zentralen Stellung der Doppelbindung in der Ölsäure; es würde demnach auch der Ort der Doppelbindung in der Iso-Ölsäure in der 10—11-Stellung anzunehmen sein, da die betreffende Oxysäure die Hydroxylgruppe am 11. Kohlenstoffatom trägt.

Diese Auffassung würde auch die Verschiedenheit der Saytzeff'schen β-Oxystearinsäure von der β-Säure von Hell u. Sadomsky[4]) erklären, sowie auch die Abwesenheit von Oxylaktonen bei den bis jetzt bekannten Dioxystearinsäuren.

Etwas überraschend erscheint nur die Bildung eines 1—4-Laktones; die ausführliche Untersuchung dieser interessanten Frage ist von uns schon seit längerer Zeit in Angriff genommen und dürfte in nächster Zeit zum Abschluß kommen; die Erscheinung steht in naher Beziehung mit den von Fittig[5]) beobachteten Isomerisationserscheinungen der β-γ und γ-δ ungesättigten Säuren und ist wahrscheinlich durch sterische Anordnung der Kohlenstoffkette zu erklären.

1,10-Oxystearinsäure

wurde nach Saytzeff hergestellt und zeigte den Schmelzp. 83,5°. Bei vorsichtiger Oxydation in essigsaurer Lösung mit Chromsäure erhielten wir neben anderen Produkten eine Ketosäure, die nach Umkristallisieren aus Alkohol und Essigsäure bei 72° schmolz, also etwas niedriger als die von Baruch[6]) erhaltene Säure, die den Schmelzp. 76° zeigte. Der aus ihr hergestellte Äthylester zeigte auch einen zu niedrigen Schmelzpunkt; bei der Wiederausscheidung der Säure aus dem entsprechenden

---

[1]) Dies. Journ. [2] 37, 53. [2]) Das. [2] 37, 269.
[3]) Dies. Journ. [2] 37, 84; Monatshefte f. Ch. II, 171.
[4]) Ber. 24, 2391.
[5]) Ann. Chem. 283, 60. [6]) A. a. O.

Oxim konnte auch kein höherer Schmelzpunkt erhalten werden; es blieb also nichts übrig, als die von Baruch angegebenen Umwandlungen durchzuführen, d. h. Umwandlung in Oxime, deren Umlagerung nach Beckmann in die entsprechenden Aminosäuren und Spaltung der so erhaltenen Produkte; alle diese Reaktionen verliefen vollkommen glatt und lieferten dieselben Spaltungsprodukte, die auch von Baruch erhalten wurden, nämlich Pelargonsäure, Aminopelargonsäure, Oktylamin und Sebacinsäure; demnach würden beide Ketosäuren identisch sein und die Konstitution der 1—10-Ketostearinsäure haben. Bei der Untersuchung der Oxydationsprodukte der Oxysäure haben wir, außer der oben beschriebenen Ketosäure, noch Sebacin- und Azelaïnsäure, neben kleinen Spuren von Korksäure isoliert; es ist demnach die betreffende Oxysäure als eine 1,10-Oxystearinsäure vollkommen charakterisiert.

1,11-Oxystearinsäure.

Die zur Darstellung dieser Säure notwendige Iso-Olsäure wurde nach Saytzeff durch Destillation der 1,10-Oxystearinsäure hergestellt; die Trennung der erhaltenen Iso-Ölsäure und Ölsäure wird am besten durch Kristallisation aus Petroläther durchgeführt, was schon bei gewöhnlicher Temperatur leicht vor sich geht und viel einfacher als die von Saytzeff angewandte Kristallisation aus Äthyläther bei strenger Winterkälte ist.

Die aus der Sulfoiso-Ölsäure hergestellte Oxysäure schmolz bei 84°.

Die Oxydation dieser Säure wurde in essigsaurer Lösung mit Chromsäure durchgeführt und ergab folgende Produkte:

1. Sebacinsäure.

2. Eine in heißem Wasser schwer lösliche Säure, die aus Benzol und Chloroform umkristallisiert den Schmelzp. 124° zeigte. Die Analyse des Calciumsalzes ergab:

0,412 g Substanz gaben 0,090 g CaO.

	Berechnet für $CaC_{11}H_{18}O_4$:	Gefunden:
CaO	21,65	21,84 %.

Die Säure ist eine Nonamethylendicarbonsäure.

3. Ketostearinsäure, aus Alkohol und Essigsäure kristallisiert, zeigte den Schmelzp. 65°.

0,1868 g Substanz gaben 0,4958 g CO_2 und 0,1945 g H_2O.

	Berechnet für $C_{18}H_{42}O_3$:	Gefunden:
C	72,49	72,38 %
H	11,41	11,57 „ .

0,2015 g Substanz gaben 0,0183 g CaO.

	Berechnet für $(C_{18}H_{33}O_3)_2Ca$:	Gefunden:
CaO	8,83	9,08 %.

Da diese Säure noch nicht bekannt ist, so wurde sie auch auf anderem Wege dargestellt; durch Bromierung der Iso-Ölsäure erhielten wir eine Dibromstearinsäure, welche beim Abspalten von Brom eine Isostearin-Ölsäure lieferte, die nicht im reinen Zustande abgeschieden wurde; beim Behandeln dieser Säure mit Schwefelsäure erhielten wir eine Ketosäure, welche mit der oben beschriebenen vollkommen identisch war.

Der Versuch, die Konstitution dieser Ketosäure auf dieselbe Weise, wie bei der 1,10-Ketostearinsäure festzustellen, d. h. durch Verwandlung in Oxime, deren Umlagerung nach Beckmann und Spaltung der erhaltenen Produkte mißlang; es scheint, daß die Stellung der Ketogruppe beim unpaaren Kohlenstoff diese Umwandlungen erschwert[1]), dagegen liefern die paaren Ketosäuren, z. B. 1,10- und 1,4-Ketostearinsäure, gute Resultate.

Die Konstitution der Ketosäure kann aber durch folgende Überlegungen bestimmt werden: Die Isoölsäure entsteht bei der Destillation der 1,10-Oxystearinsäure, folglich kann in ihr die Doppelbindung nur eine 9,10- oder 10,11-Stellung einnehmen und die aus ihr dargestellten Oxy- bezw. Keto-Säuren, welche von der 1,10-Säure verschieden sind, nur 1,9- oder 1,11-Säuren sein; nun ist aber 1,9-Ketostearinsäure schon durch Behrend[2]) dargestellt worden und ihre Konstitution unzweideutig bestimmt; ihr Schmelzpunkt liegt bei 83°, also ganz verschieden von unserer bei 65° schmelzender Säure, die demnach nur eine 1,11-Ketostearinsäure sein kann. Diese Annahme stimmt auch vollkommen mit den bei der Oxydation der ursprünglichen Oxystearinsäure erhaltenen Spaltungsprodukten — Sebacinsäure und Nonamethylendicarbonsäure.

[1]) Vergl. Behrend, a. a. O. bei 1,9-Ketostearinsäure.
[2]) Ber. 29, 807.

Es ergibt sich demnach die Konstitution der ursprünglichen Oxystearinsäure als einer 1,11-Oxystearinsäure.

1,4-Stearolakton.

Das Stearolakton wurde nach dem Verfahren Max v. Schmidts durch Erhitzen von Ölsäure mit Chlorzink[1]) dargestellt; hierbei müssen wir bemerken, daß wir nie die von Benedikt angegebene Ausbeute von 28% erhielten, sondern nicht mehr als 8%—9% reines Lakton.

Die Oxydation des Laktons wurde wie gewöhnlich in essigsaurer Lösung mit Chromsäure ausgeführt und ergab fast ausschließlich eine Ketosäure; aus den Spaltungsprodukten wurde Bernsteinsäure isoliert. Die erhaltene Ketostearinsäure schmolz nach Umkristallisieren aus Alkohol und Essigsäure bei 97°.

0,1574 g Substanz gaben 0,418 g CO_2 und 0,1598 g H_2O.

	Berechnet für $C_{18}H_{34}O_3$:	Gefunden:
C	72,49	72,43 %
H	11,41	11,30 „ .

0,3181 g Substanz gaben 0,0288 g CaO.

	Berechnet für $(C_{18}H_{33}O_3)_2Ca$:	Gefunden:
CaO	8,83	9,06 %.

Diese Säure wurde auf gewöhnliche Weise in ihr Oxim verwandelt, das aus Alkohol auskristallisiert scharf bei 85° schmolz; es ist also nur ein Oxim entstanden, im Gegensatz zu der 1,10- und 1,9-Ketostearinsäure; die Nähe der Carboxylgruppe hat also, wie weiter bei der Spaltung der Umlagerungsprodukte sich herausgestellt hat, einen richtenden Einfluß auf die Raumlagerung der Oximgruppe, ähnlich wie bei aromatischen Säuren, ausgeübt.

Analyse des Oxims:

0,345 g Substanz gaben 14,4 ccm N bei 20° und 776 mm B.
0,2020 g Substanz gaben 0,5097 g CO_2 und 0,2001 g H_2O.

	Berechnet für $C_{18}H_{35}O_2N$:	Gefunden:
C	69,01	68,81 %
H	11,18	11,99 „
N	4,47	4,86 „ .

[1]) Monatshefte f. Chemie 11, 71.

Die Beckmannsche Umlagerung dieses Oxims wurde durch einstündiges Erhitzen auf 70° mit 5 Teilen Schwefelsäure erzielt und ergab nur ein Produkt — das Tetradecylamid der Bernsteinsäure, das aus Alkohol in langen Nadeln vom Schmelzp. 123° kristallisierte.

0,2011 g Substanz gaben 8,4 ccm N bei 14° und 776 mm B.
0,1500 g Substanz gaben 0,3804 g CO_2 und 0, 1542 g H_2O.

	Berechnet für $C_{18}H_{35}O_2N$:	Gefunden:
C	69,01	69,16 %
H	11,18	11,41 „
N	4,47	4,96 „.

Beim Spalten dieses Amids durch Erhitzen mit rauchender Salzsäure erhielten wir Bernsteinsäure und das salzsaure Salz des entsprechenden Amins.

Die Analyse dieses Salzes ergab:

0,5917 g Substanz gaben 0,3372 g AgCl.

	Berechnet für $C_{14}H_{32}NCl$:	Gefunden:
Cl	14,23	14,10 %.

Das ausgeschiedene Amin zeigte den Schmelzp. 37°, wenn man die von Krafft[1]) angegebenen Vorsichtsmaßregeln, d. i. vorheriges Erhitzen auf 150°, und Zuschmelzen des Kapillarröhrchens befolgte.

Analyse des Amins:

0,1620 g Substanz gaben 0,4687 g CO_2 und 0,2072 g H_2O.

	Berechnet für $C_{14}H_{31}N$:	Gefunden:
C	78,87	78,90 %
H	14,55	14,21 „.

Aus 5 g Oxim erhielten wir 1,4 g Bernsteinsäure und 3 g Amin.

Diese Spaltungsprodukte fixieren die Stellung der Ketogruppe, und ergeben die Konstitution der Ketosäure, als einer 1,4-Ketostearinsäure, also auch der ursprünglichen Oxysäure bezw. ihres Laktons.

St. Petersburg, Chemisches Laboratorium der Fabriken A. M. Shukoff.

[1]) Ber. 23, 236.

Zur Frage über die Zersetzung des Äthylalkohols in Gegenwart verschiedener Katalysatoren;

von

Wl. Ipatiew.

(Aus dem Chemischen Laboratorium der Artillerie-Akademie zu St. Petersburg.)

Das zweite und dritte Heft des Journals für praktische Chemie für 1903, S. 49 enthält eine Arbeit von Richard Ehrenfeld „Studien über die Zersetzung des Äthylalkohols durch Kohlenstoff, Aluminium und Magnesium bei höheren Temperaturen“ aus dem Laboratorium des Prof. J. Habermann (in Brünn).

Der Verfasser dieser Arbeit erwähnt mit keinem Wort eine Reihe meiner Untersuchungen, welche in den Berichten der Deutschen Chemischen Gesellschaft in den Jahren 1901 und 1902 veröffentlicht sind und eine ausführliche Behandlung der Frage enthalten über die verchiedenen Richtungen, nach denen die Zersetzung der Alkohole in Gegenwart verschiedener Katalysatoren vor sich geht. Außerdem ist aus meinen veröffentlichten Untersuchungen zu ersehen, welchen Einfluß die angewandte Temperatur auf den Charakter der Zersetzungsprodukte ausübt, wobei dieselbe bei allen meinen Versuchen genau mittels des Pyrometers von Le-Chatelier bestimmt wurde, und nicht annähernd, wie bei den Versuchen von Ehrenfeld.

Meine Versuche zeigen mit Deutlichkeit, daß die Zersetzung der Alkohole nach zwei Richtungen vor sich geht; die Aldehydrichtung wird durch die Gleichungen

1. $C_2H_5OH = CH_3COH + H_2$
2. $CH_3COH = CH_4 + CO$

ausgedrückt, die Äthylenrichtung durch die Gleichung

$$C_2H_5OH = C_2H_4 + H_2O.$$

Wenn die Aldehydzersetzung (Kontaktsubstanz — Zink und Eisen) bei hoher Temperatur vor sich geht, so wird der

anfänglich gebildete Aldehyd weiter in Kohlenoxyd und Grubengas zersetzt.

Die Äthylenzersetzung der Alkohole (Kontaktsubstanz — Graphitmasse, — nach neueren Versuchen wird dieselbe Wirkung von geglühter Tonerde ausgeübt) gibt die Möglichkeit, leicht und bequem, und zudem mit enormer Ausbeute, reine Äthylenkohlenwasserstoffe aus Alkoholen darzustellen.

In der russischen Physiko-Chemischen Gesellschaft, im April 1902, habe ich endlich meine Untersuchungen über die Zersetzung von Alkoholen in Gegenwart von pulverförmigem Aluminium vorgetragen. Über die Protokolle dieser Sitzungen wurden in der Chemiker-Zeitung referiert. An dieser Stelle will ich nur einige Versuche über die Zersetzung des Äthylalkohols anführen und hoffe, in nächster Zeit auch über die anderen Versuche eine ausführliche Mitteilung zu machen.

Beim Durchleiten von Äthylalkohol durch ein glühendes, mit pulverförmigem Aluminium gefülltes Glasrohr findet eine pyrogenetische Kontaktreaktion besonderer Art statt, — außer Aldehyd und Äthylen wurde auch die Bildung eines Diäthylenkohlenwasserstoffes, des Divinyls, $CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2$, und zwar in namhaften Quantitäten, konstatiert. Um dasselbe vom Äthylen abzuscheiden, wurde es in das Tetrabromid vom Schmelzp. 115°—116° übergeführt; wobei auch die Analyse die Zusammensetzung, welche der Formel $CH_2Br{-}CHBr{-}CHBr{-}CH_2Br$ entspricht, ergab.

Aus dem Tetrabromid wurde mittels Zinkstaub und Alkohol der Kohlenwasserstoff C_4H_6 dargestellt; beim Durchleiten durch eine Lösung von Bromwasserstoff in Eisessig wurde aus demselben ein ungesättigtes Bromid vom Siedep. 102° bis 107° erhalten, dessen Analyse die Formel C_4H_7Br ergab. Daß es ein ungesättigtes Bromid ist, wurde durch die Addition von Brom und Entfärben von Kaliumpermanganat bewiesen.

Das Anlagern von nur einem Molekül Bromwasserstoff zum Kohlenwasserstoffe C_4H_6, welcher aus dem Divinyltetrabromid vom Schmelzp. 115°—116° erhalten wird, ist von großem Interesse, da die Struktur dieses Bromids C_4H_7Br auch die Struktur des ursprünglichen Kohlenwasserstoffs C_4H_6 aufklären wird.

Um zu zeigen, in welcher Weise die Zersetzung des Äthylalkohols vor sich geht, sollen folgende Versuche angeführt werden.

136 g wasserfreien Äthylalkohols wurden während 50 Minuten bei $t = 580°—600°$ durch ein mit pulverigem Aluminium gefülltes Glasrohr geleitet. Die Reaktionsprodukte bestanden aus 9 g Acetaldehyd und einer Masse gasförmiger Stoffe, welche in Brom geleitet wurden und 85 g Bromide gaben. Aus denselben wurden gegen 8 g des bei 115° bis 116° schmelzenden Tetrabromids abgeschieden, das übrige bestand aus Äthylenbromid. Die Analyse der Gase gab folgende Resultate:

C_nH_{2n}	CO_2	CO	CH_4	H_2
44,8 %	0,9 %	3,5 %	6,3 %	43,5 %.

Bei einem anderen Versuche wurden 86 g wasserfreier Äthylalkohol während 25 Minuten durch ein Glasrohr mit Aluminium bei 660°—680° geleitet, 9 g Acetaldehyd und 58 g Bromide erhalten; letztere gaben gegen 5 g des Divinyltetrabromids. Die Gasanalyse ergab:

C_nH_{2n}	CO_2	CO	CH_4	H_2
29,1 %	0,6 %	13,3 %	10,6 %	46,2 %.

Die Temperatur übt, wie ersichtlich, einen großen Einfluß auf die Zusammensetzung der Gase aus. Um den Zersetzungsprozeß des Alkohols in Gegenwart von Aluminium näher kennen zu lernen, wurden Versuche über die Zersetzung von Äthylen und von Wasser in Gegenwart von Aluminium angestellt. Es erwies sich, daß Wasserdämpfe bei 620°—700° von pulverförmigem Aluminium nicht zersetzt werden, Äthylen aber bei derselben Temperatur unter Abscheidung von Wasserstoff, Kohle und Methan zerlegt wird.

Eine Erklärung des Zersetzungsprozesses von Alkoholen in Gegenwart von Aluminium hoffe ich nach Beendigung von Versuchen mit anderen Alkoholen, welche dabei Homologe des Divinyls bilden, geben zu können.

5./18. März 1903.

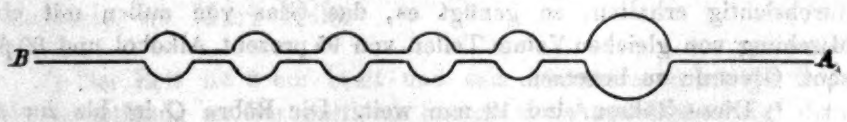
Zur Darstellung des festen Kohlendioxyds;

von

Nic. Teclu.

Aus einer Flasche, welche flüssiges Kohlendioxyd enthält, tritt beim Öffnen der Ausflußröhre, wenn diese nach unten gekehrt ist, unter zischendem Geräusch flüssiges Kohlendioxyd aus, das sehr rasch gasförmig wird. Der heraustretende Strahl macht den Eindruck eines Dampfstrahles, welche Erscheinung der Abkühlung des Wasserdampfes aus der umgebenden Luft zuzuschreiben ist. Ein solcher Versuch, der mit einer 1 mm weiten Ausflußöffnung ausgeführt wird, zeigt keine Spur von etwa sich bildendem festen Kohlendioxyd, außer nach einer vorübergehenden Verstopfung der Ausflußröhre. Läßt man dagegen den Strahl auf einen festen Gegenstand auffallen, am besten auf einen weichen Körper, der ein schlechter Wärmeleiter ist, z. B. auf ein schwarzes Wolltuch, so erhält man sofort festes Kohlendioxyd. Nur dadurch, daß die eintretende Abkühlung während der raschen Verdunstung des flüssigen Kohlendioxyds auf die nachfolgende Menge dieser flüssigen Verbindung, hinreichend lange einwirken kann, gefriert dieselbe, und dies erfolgt durch entsprechende Hemmung der freien Bewegung der herausgeschleuderten Flüssigkeit. In hohem Maße eignet sich zu diesem Zwecke die Blechdose von Natterer und der Wolltuchbeutel von Landolt.

Für Vorlesungszwecke erscheint es vorteilhaft, den Vorgang des Versuches möglichst unverhüllt zur Anschauung zu bringen, und dieser Bedingung entspricht ein Apparat aus Glas, der durch nebenstehende Zeichnung veranschaulicht wird.



Die Vorrichtung besteht aus einer Glasröhre *AB*, welche 114 cm lang und 12 mm weit ist; sie wird durch 6 Glaskugeln in Abständen von je 6 cm unterbrochen. Die kleinen Glas-

kugeln haben einen Durchmesser von 6 cm, während der Durchmesser der großen Glaskugel 14 cm beträgt; die Endansatzröhren sind endlich je 20 cm lang.

Man setzt den Apparat in Tätigkeit, indem man das Ausflußrohr des Kohlendioxyd-Behälters in die Glasröhre bei A einführt und ersteres öffnet, worauf sich die Kugeln, insbesondere die große, rasch mit festem Kohlendioxyd zu füllen beginnen. Hierbei läßt sich zunächst beobachten, daß die Feuchtigkeit der den Apparat umgebenden Luft verdichtet wird, auf denselben sich niederschlägt und sich namentlich auch von jeder Kugel in dichten Nebeln zu Boden senkt, ferner, daß das Glasgefäß von außen durch Eisbildung undurchsichtig wird.[1]) Das erhaltene feste Kohlendioxyd verdunstet in den Kugeln nur sehr langsam; selbst nach einer Stunde findet sich davon noch etwas in derselben vor, wodurch es auch möglich wird, wenn man den Apparat an einem Ende mit einem Propfen verschließt und das andere Ende desselben mit einer Gasausflußröhre versieht, alle Versuche auszuführen, die man mit dem gasförmigen Kohlendioxyd vorzunehmen pflegt, wie z. B. jenen der Einwirkung des Kohlendioxyd auf Kalkwasser, auf die Kerzenflamme u. s. w.

Zur Darstellung größerer Mengen von festem Kohlendioxyd, welche dem Apparat bequem entnommen werden können, dient eine Einrichtung, welche durch nebenstehende Zeichnung ersichtlich ist.

Sie besteht im wesentlichen aus der Messingröhre *C*, die sich in zwei Arme *D* und *D*, teilt.[2]) Letztere sind derart gebogen[3]), daß ihre mit gleichgroßen, kreisrunden Scheiben[4]) versehenen Mündungen bei *B*[5]) genau gegeneinander gerichtet sind. Wird die Röhre in horizontaler Lage, durch ein entsprechendes Stativ befestigt und das flüssige Kohlendioxyd

[1]) Will man den ganzen Apparat, oder einzelne Stellen desselben durchsichtig erhalten, so genügt es, das Glas von außen mit einer Mischung von gleichen Volum-Teilen von 95 prozent. Alkohol und 30 prozent. Glycerin zu benetzen.

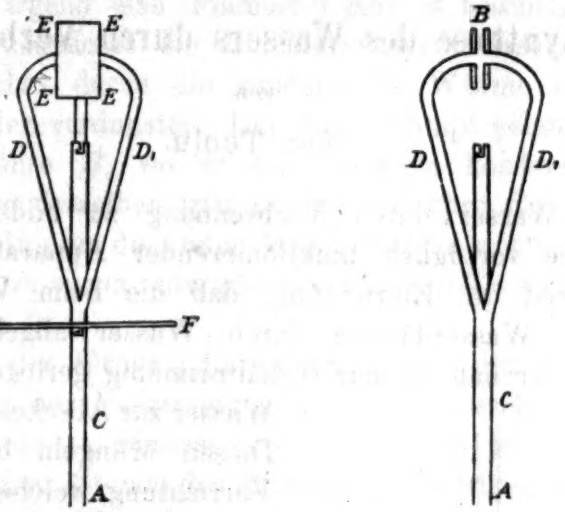
[2]) Diese Röhren sind 12 mm weit. Die Röhre *C* ist bis zur Abzweigstelle 15 cm lang, und von dort, in gerader Richtung gemessen, bis zu den Mündungen, beträgt der Abstand 25 cm.

[3]) Der größte Abstand der beiden Zweigröhren entspricht 8 cm.

[4]) Der Durchmesser der Scheibe ist 5 cm lang.

[5]) Der Abstand der Mündung beträgt 6 mm.

bei *A* eintreten gelassen, so teilt sich der Strahl und die einzelnen Teile desselben strömen direkt gegeneinander, wodurch



sehr ausgiebige Mengen festen Kohlendioxyds erhalten werden, dessen Ausbeute durch Anbringen des Reifes *E*[1]) um die Mündungen bei *B* nur noch gesteigert wird. Das Ansammeln der erstarrten Verbindung erfolgt in einem Zylindergefäß[2]) aus Glas, welches in horinzontaler Lage auf einem Stativ ruht und über die Messingröhre bis zur Abzweigstelle geschoben wird, wo sich eine Siebscheibe *F*[3]) in vertikaler Lage angebracht befindet, um das Zylindergefäß abzuschließen. Hierdurch kann wohl gasförmiges, aber nicht festes Kohlendioxyd, während des Versuches, aus dem Gefäß hinaus gelangen. Schließlich wird das Zylindergefäß durch Zurückschieben wieder freigemacht und man kann aus demselben, etwa mit einem hölzernen Löffel, das feste Kohlendioxyd bequem herausnehmen.

Wien, Chemisches Laboratorium der Wiener Handels-Akademie, im März 1903.

---

[1]) Der Reif ist 3 cm breit und sein Durchmesser beträgt 7 cm; seine Befestigung an der mittleren Stange des Apparates erfolgt durch Bajonett-Verschluß.

[2]) Das Zylindergefäß hat eine Höhe von 34 cm und eine Weite von 12 cm.

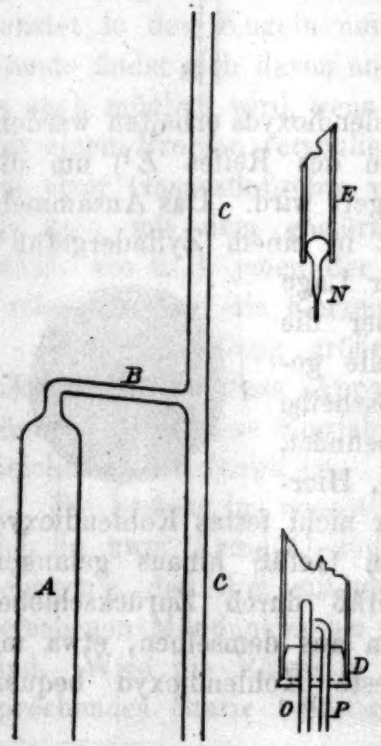
[3]) Die Siebscheibe hat einen Durchmesser von 16 cm und ist durch Bajonett-Verschluß an die Messingröhre *A* befestigt.

Zur Synthese des Wassers durch Verbrennung;

von

Nic. Teclu.

Um Wasser durch Verbrennung zu bilden, hat man eine Reihe vorzüglich funktionierender Apparate; allein sie haben meist die Einrichtung, daß die beim Versuche entstehenden Wasserdämpfe durch Wasser abgekühlt werden müssen, oder daß sie nur verhältnismäßig geringe Mengen von Wasser zur Abscheidung bringen. Diesen Mängeln begegnet eine Vorrichtung, welche durch nebenstehende Zeichnung veranschaulicht wird. *A* ist eine Glasröhre von 40 cm Länge und 5,5 cm Weite, deren unteres Ende offen ist; das obere dagegen verengt sich bis auf 1,5 cm im Durchmesser, in welcher Stärke es eine Länge von 5 cm erreicht. Dieses Glasrohr *B* biegt sich dann unter einem Winkel von etwas über 90°, setzt sich dann in einer Länge von 20 cm fort, um in das ebenso weite Glasrohr *C* zu münden[1]), das an beiden Enden offen ist und eine Länge von 145 cm besitzt. Die Glasröhre *B* verbindet demnach die Glasröhren *A* und *C*, die zueinander in paralleler Richtung stehen.



Nachdem dieser Apparat vermittels eines entsprechenden Stativs durch Einklemmen der Glasröhre *B* derart befestigt wird, daß die Öffnung der weiteren Röhre nach unten zu stehen

[1]) Diese Verbindungsstelle ist von dem unteren Ende der Glasröhre *C* 45 cm, von dem oberen 100 cm entfernt.

kommt und die Röhren eine senkrechte Stellung erlangen, führt man, etwa 2—3 cm hoch, durch das untere Ende der Glasröhre *A* irgend eine Flamme[1]) ein; es beschlägt sich in diesem Falle zunächst die Innenseite der Glasröhre *A* mit Wasser, welches durch die zunehmende Wärme der Glaswandung wieder verdunstet. Der Wasserdampf gelangt sodann in die Glasröhre *B*, wo er sich teilweise kondensiert; die größere Menge desselben tritt in die Glasröhre *C*, in welcher nach etwa 3 Minuten die ersten Wassertropfen sichtbar werden, die schließlich in einem untergestellten Glasgefäße angesammelt werden können.[2])

Je nach der Größe[3]) der Flamme und der chemischen Natur der bei der Verbrennung aufeinander wirkenden Gase ist die Ausbeute an Wasser verschieden; im Mittel beträgt sie während einer Stunde bei Einhaltung der früher erwähnten Bedingungen etwa 25 cm^3.

Soll unmittelbar Wasserstoff mit Sauerstoff verbrannt werden, dann leitet man den getrockneten Wasserstoff durch ein Pfeifentonröhrchen *O*, welches durch die Bohrung eines Kautschukpfropfes gesteckt ist; letzterer ist so groß, daß mit demselben die untere Öffnung der Glasröhre *A* verschlossen werden kann. Eine zweite Röhre aus Glas *P*, der Tonröhre parallel gerichtet, für die Zufuhr des trockenen Sauerstoffs, geht durch eine zweite Öffnung des Kautschukpfropfes. Strömt nun durch die Tonröhre Wasserstoff aus, welcher an der Luft entzündet wird, dann bringt man die Wasserstoffflamme

---

[1]) Etwa die Wasserstoffflamme, oder jene einer Kerze, eine Weingeist- oder Leuchtgasflamme u. s. w.

[2]) Aus der Glasröhre *C*, die am unteren Ende *E* etwas enger ist, ragt ein, zu einer Spitze ausgezogenes Glasstäbchen *N* heraus, dessen der Spitze entgegengesetztes Ende so weit platt gedrückt wurde, daß das Stäbchen am oberen Ende der Glasröhre eingeführt werden kann, durch das Plättchen dagegen am unteren Ende hängen bleibt. Diese Einrichtung hat den Zweck, das sich kondensierende Wasser am unteren Ende der Röhre möglichst wenig ansammeln zu lassen, sowie auch, um an den Seiten des Plättchens der kühleren Luft Eintritt zu gewähren, damit das Wasser sich rascher kondensiert.

[3]) Die Flamme darf nicht zu groß eingestellt werden, weil einerseits die Glasröhre *A* zerspringen könnte, anderseits Wasserdampf aus der Glasröhre *C* entweichen würde.

in die Glasröhre *A*, indem man die untere Mündung derselben mit dem Pfropf verschließt, worauf möglichst schnell die Zuleitung von Sauerstoff erfolgt; durch die nachherige Regelung der Zufuhr beider Gase kann dann die Flamme dauernd erhalten werden.[1])

Mit der Synthese des Wassers lassen sich bei diesen Versuchen, je nach dem Verbrennungsmaterial, eine Reihe chemischer Reaktionen verbinden, indem neben der Wasserbildung auch unter Umständen andere Verbrennungsprodukte entstehen, die vom Wasser aufgenommen werden; man findet beispielsweise beim direkten Verbrennen von Wasserstoff mit Sauerstoff anfangs immer salpetrige Säure im entstandenen Wasser, weil die Glasröhre, in welcher die Verbrennung vor sich geht, anfangs Luftstickstoff enthält; verbrennt man Leuchtgas, was, um den Apparat nicht anzurußen, am besten mit einer Heizflamme geschieht, so kann in dem gebildeten Wasser leicht Schwefelsäure nachgewiesen werden u. s. w.

Wien, Chemisches Laboratorium der Wiener Handels-Akademie, im März 1903.

Berichtigung;

von

R. Ehrenfeld.

Herr Professor N. Ipatiew hatte die Liebenswürdigkeit mich brieflich auf seine Arbeiten: „Pyrogenetische Kontaktreaktionen organischer Substanzen“[2]) aufmerksam zu machen. Ich habe diese Arbeiten leider übersehen und fühle mich daher verpflichtet noch im nachträglichen zu betonen, daß Herr Professor Ipatiew das Problem über den Einfluß der Kontaktsubstanz auf den Zerfall des Alkoholmoleküls in umfassender Weise bearbeitet hat, und für die Nef'sche

---

[1]) Man kann auch andere Gase durch diese Röhren leiten und durch Verbrennung Synthesen anderer Verbindungen bewirken.

[2]) Ber. 34, 596 und 3579 und 35, 1048 und 1058. Vergl. auch die obige Abhandlung S. 420.

Hypothese[1]) eine Erklärung vorschlägt, welche die Annahme eines zweiwertigen Kohlenstoffatomes entbehrlich macht. Demgegenüber sei es mir nun gestattet zu bemerken, daß der nach meiner Auffassung deutliche Unterschied zwischen den Ipatiew'schen Arbeiten und der meinigen dadurch gegeben ist, daß ich von vornherein die Idee ins Auge faßte, eine direkte Abspaltung des Sauerstoffes aus dem Alkoholmoleküle auf ihre Durchführbarkeit zu prüfen, und zu diesem Ende den Kohlenstoff in Form von grob gepulverter Holzkohle mit Erfolg heranzog. Als ich dann von denselben Tendenzen geleitet das Aluminium und das Magnesium zu den analogen Versuchen heranzog, lag es naturgemäß nahe, den Einfluß auch dieser zwei Kontaktsubstanzen auf den Gang der Zersetzung in Kürze zu streifen, wie es im vorletzten Absatze meiner Publikation[2]) geschehen ist.

Nachtrag zu meiner zweiten Arbeit über ψευδάργυρος

(Dies. Journ. [2] 67, S. 326—334);

von

Paul Diergart.

Ein Mißverständnis, das die Korrektur der obigen Arbeit betrifft, veranlaßt mich zu folgenden Berichtigungen und Ergänzungen:

S. 326, 5. Z. v. o.: hatte ich statt habe ich; letzte Zeile: das Altdakische.

S. 327, 3. Z. v. o.: des näheren; das Zitat des Herrn Helm endet S. 328 oben.

S. 328 neue Zeile hinter „anschließen", ununterbrochen bis S. 329 oben.

S. 328 Mitte: welches Erz auch das Ausgangsmaterial bildet.

S. 328, 2. Z. v. u.: würde statt wird.

---

[1]) Ann. Chem. 318.

[2]) „Studien über die Zersetzung des Äthylalkohols durch Kohlenstoff, Aluminium und Magnesium bei höheren Temperaturen," dies. Journ. [2] 67, 49 (1903).

S. 329, 3. Z. v. o.: neuerdings fällt weg.

S. 329, 10. Z. v. o.: Möglichkeit (statt Wahrscheinlichkeit), daß ... vorgelegen hat.

S. 329 Mitte: kein den damaligen Ansprüchen genügendes Eisen statt kein richtiges Eisen.

S. 329 unten: hinter „fremd sind" ohne neue Zeile weiter: „Außerdem mag Strabos fehlende Erwähnung ... nicht für die Verwendung der Blende sprechen". (Der folgende Satz fällt weg.)

S. 329, 3. Z. v. u.: Nur statt Auch.

S. 330 Mitte: für den in Frage kommenden Verschluß statt für einen eventuellen Verschluß.

S. 330 unten: Der unterste Absatz ist ohne weiteres ans Vorherige anzuknüpfen.

S. 330, Anm. 1: capnitis statt capuitis.

S. 330, Anm. 2: Kohle statt Kohlen.

S. 331 oben: hinter „erachtet hat" keine neue Zeile.

S. 331, 11. Z. v. o.: etwa statt und zwar.

S. 331, 12. Z.: „umsomehr als Plinius ... den fossilen Galmei zum Schmelzen für nötig hält, soweit überhaupt von einem Schmelzen die Rede sein kann.[1])"

S. 331, 9. Z. v. u.: aus dem man das „geschmolzene" Metall wie zuweilen noch heute hätte abfließen lassen, wenngleich d. K. d. Zd. kaum ... möglich gewesen wäre.

S. 331, 5. Z. v. u. zu lesen: Was ... anbelangt, so könnte es, problematisch aufgefaßt, eher Eisen gewesen sein, weil manches für die Verwendung zinkhaltiger Eisenerze spricht.

S. 332 oben hat die Annahme einer nachträglichen Einschiebung des ζ in ἀποστάζω keine große Wahrscheinlichkeit. Deshalb möge statt des ganzen Satzes gelesen werden:

Das ἀποστάζω = von sich geben (Jakobitz und Seiler) würde mir in Rücksicht auf die chemisch-technologischen Verhältnisse und die allgemeinere Bedeutung richtiger erscheinen als die Übersetzung durch „abtropfen". Der Name „Gichtschwamm", der bekanntlich zumeist aus Zinkoxyd und wenig metallischem Zink besteht, besagt schon seine (zeitweilige) Lokalisierung in den Hochöfen, die zinkhaltige Eisenerze verhütten. Unter den erhaltenen und wiederhergestellten antiken Schachten ist mir keiner bekannt geworden, der sich nach oben zu verengt, eher habe ich zylindrische und sehr häufig nach oben sich weitende Schachte beobachtet (Jahrbuch d. Ver. d. Altertumsfreunde i. Rhld.; Mitt. d. Antiquar. Ges. z. Zürich; Annalen d. Ver. f. nassauische Altertumskunde u. Gesch.). Dioskorides, der über die Bauart der Kupferschmelzöfen auf Zypern berichtet, erwähnt V, 85 eine trichterartige, obere Öffnung. Es fehlt mithin wieder ein nicht unwichtiger Faktor zur Abscheidung des metallischen Zinkes in der Gicht-

gegend jener Öfen, der die gänzliche Entweichung desselben als lana philosophica näher liegen ließe. Selbst wenn sich trotzdem etwas Gichtschwamm gebildet hätte, so würde das noch geringer vorhandene metallische Zink schwerlich mit χαλκὸς zu ὀρείχαλκος verarbeitet worden sein (ψευδάργυρος προσλαβοῦσα χαλκὸν τὸ καλούμενον γίνεται κρᾶμα, ὅ τινες ὀρείχαλκον καλοῦσι·). Auch aus dem oben erwähnten Stich- oder Windloche[1]) ist ein Abtropfen von Zink höchst unwahrscheinlich, da die an und für sich schon geringe Menge metallischen Zinkes auf dem Wege bis dorthin (bis zu 2 m) längst verdampft wäre. Ein Abtropfen desselben wäre vielleicht, aber auch nur unter den allergünstigsten Umständen, denkbar, wenn ein Ofen ohne Sohle nach Art der Siegerländer vorgelegen hätte, wie ihn Herr Hermann Wedding in seiner „Eisenhüttenkunde" 2. Aufl., Bd. 2, S. 387 beschreibt. Im übrigen sind die Versuche, die Herr Rinnmann auf der Königshütte in Oberschlesien hinsichtlich der Zinkdarstellung in diesem Sinne angestellt hat, gänzlich mißlungen, wie ich in der „Eisenhüttenkunde" des Herrn Karsten, 3. Aufl., Tl. 1, S. 520 lese. Ich kann deshalb, wenn es sich im fraglichen Falle um die Verhüttung zinkhaltiger Eisenerze handelt, unmöglich an ein Abtropfen von Zink bei der antiken Rennarbeit glauben, zumal Archäologie und Ethnologie hier zur Zeit versagen.

Herr B. Neumann sucht in der „Zeitschr. f. angew. Chemie" 1902, S. 516, den andeirischen Schmelzvorgang aus der Verschmelzung zinkhaltiger Kupfererze vom Harz im 16. Jahrhundert n. Chr. zu erklären. Dort ist nach Berichten von Agrikola und Löhney metallisches Zink abgetropft, eine Erscheinung, die natürlich nur durch die Bauart der Öfen bedingt ist. Es erscheint mir dieser Versuch deshalb nicht recht zweckmäßig, weil mir aus den genauen Beschreibungen, die Dioskorides V, 84 ff., Plinius H.N. 34, 101, und Galenus simpl. med. IX, 3, 11 über die Verschmelzung zinkhaltiger Kupfererze und besonders über die dabei entstehenden Nebenerzeugnisse geben, kein auf Zink passendes Produkt bekannt ist und diese Autoren teilweise ungefähr Zeitgenossen Strabos sind.

S. 332, Ende des zweiten Absatzes ist zu lesen: . . . schuldig bleiben. Auch könnte der Einwand, daß vielleicht viele Zinkgegenstände im Laufe der beiden seitdem verflossenen Jahrtausende als Staub (Oxyd oder basisches Karbonat) in die Erdkruste übergegangen wären, in Rücksicht auf die im allgemeinen geringe Veränderlichkeit des Zinkes an der Luft wenig Glauben finden.

---

[1]) Vergl S. 331 (Mitte).

S. 332 unten: Dabei findet der wahrscheinlich zinkhaltige ψευδάργυρος Erwähnung. Das Folgende fällt weg bis S. 333, 2. Zeile.

S. 333, 10. Z. v. o.: statt umsomehr bis wollen: obwohl die griechischen Schriftsteller im allgemeinen nicht vor einer Anhäufung von δέ in ihren Werken zurückschrecken. Strabo wird zwar das εἶτα wohl temporal aufgfaßt haben, was indes bei seinen geringen technologischen Kenntnissen nicht viel besagt.

S. 333, Z. 14 v. o.: Arbeiter statt Schmelzer.

S. 333, Z. 17 ff. ist zu lesen: Die Tatsache, daß bei der Eisengewinnung selten oder überhaupt nicht das Sulfid zur Anwendung gelangte, . . .

S. 333, 2. Absatz Mitte: anerkennen, ebenso wie mich schon die oberflächliche Untersuchung über das mittelalterliche orientalische calaem und tutanego gleich Zink ebenfalls das Gegenteil lehrt. Herr O. Schrader wiederholt . . . seine Ansicht, daß den Alten Zink nicht bekannt gewesen sei: ein für die Philologie des Gegenstandes schwerwiegendes Urteil.

S. 334, oben: Die betr. Dissertation ist erschienen i. d. histor. Stud. a. d. Pharmakol. Institut d. Kais. Univ. Dorpat, Bd. 3 1893, S. 137—414.

Herr F. C. Andreas ist der nach Göttingen berufene Professor für persische Philologie.

Den Herren Professoren Hermann Wedding und Hermann Winnefeld in Berlin sage ich für ihre freundlichen privaten Mitteilungen in Sachen ψευδάργυρος meinen besten Dank. Ersterer ist der Ansicht, daß aus hüttenmännischen Gründen unter ψευδάργυρος unter keinen Umständen Zink gemeint sein kann.

Ein dritter Aufsatz über ψευδάργυρος wird später folgen und eine andere Identifizierung desselben zum Gegenstande haben.

Im Heft 11 des laufenden Jahrgangs der „Zeitschrift für angew. Chemie“ hat der Privatdozent a. d. Techn. Hochschule zu Darmstadt, Herr Dr. Bernhard Neumann, eine Kritik meiner ersten ψευδάργυρος-Arbeit veröffentlicht. Sie sowohl wie meine Erwiderung an gleicher Stelle beseitigt lediglich einige Mißverständnisse und enthält nichts Neues zur Sache, deshalb erübrigt sich ihre Besprechung an dieser Stelle nicht. — Ebenso begrüße ich die Besprechung, die Herr Professor Dr. Georg W. A. Kahlbaum-Basel meiner ersten ψευδάργυρος-Arbeit in den „Mitt. z. Gesch. d. Med. u. d. Naturwissenschaften“ 1902, Heft 4, hat zu teil werden lassen.

Berlin, im März 1903.

Dr Just. Liebig

Aus Justus Liebigs Lehr- und Wanderjahren.

Ein Gedenkblatt zu seinem 100. Geburtstage;

von

E. von Meyer.

In der Jugendzeit eines hervorragenden Forschers die Keime aufzusuchen, aus denen die machtvolle Persönlichkeit, die wissenschaftlichen Großtaten des Mannes hervorgehen sollten, ist gewiß eine reizvolle Aufgabe. Die jugendliche Entwickelung des größten deutschen Chemikers, Justus Liebig, gibt nun in dieser Richtung besonders wichtige, eigenartige Aufschlüsse, so daß es sich wohl verlohnt, aus seinem zweiten Lebensjahrzehnt einige bedeutungsvolle Erlebnisse herauszuheben, die das künftige Wirken und Schaffen des Mannes ahnen lassen.

Die Lebensarbeit des großen Forschers, die sich über ein halbes Jahrhundert ausbreitet, ist schon öfter von Fachgenossen und Freunden geschildert worden.[1]) Trotzdem fehlt leider noch eine Alles, was Liebig war und leistete, umfassende Biographie: ein Denkmal der Art, wie es jetzt Helmholtz

[1]) Es sei nur auf folgende Schriften verwiesen: Herm. Kolbe: Zur Erinnerung an Justus von Liebig, Fr. Stohmann: Liebigs Beziehungen zur Landwirtschaft, Neubauer: Liebigs Beziehungen zur Tierchemie (dies. Journ. 8, 428, 458, 476). — Nekrolog von M. v. Pettenkofer, Denkschrift E. Erlenmeyers (in den Schriften der Bayr. Akademie), A. W. Hofmanns „The life-work of Liebig" (Faraday Lecture f. 1875) und seine Festrede (Ber. 23, R. 792), J. Volhards Vortrag (Zeitschrift f. angew. Chem. 1898, S. 641). Diese vielfach mit persönlichen Erinnerungen durchsetzten Gedächtnisschriften gewähren wohl Einblick in das wechselvolle Getriebe seines Lebens und Schaffens; doch ist zu wünschen, daß — außer dem Briefwechsel Liebigs mit Wöhler, Berzelius, Schönbein, Reuning — noch mancher bisher verborgene Schatz aus Familienarchiven gehoben werde.

errichtet wird. Möchte diese Lücke bald von Meisterhand ausgefüllt werden!

Der Tag, an dem Justus Liebig in Darmstadt vor 100 Jahren das Licht der Welt erblickte, der 12. Mai 1803, wird sicherlich von einer großen Gemeinde seiner Verehrer gefeiert werden. Seltsamerweise war Liebig selbst über den Tag seiner Geburt im Unklaren; er bevorzugte den 8. Mai. A. W. Hofmann nahm den 13. als Geburtstag an; Kahlbaum hat kürzlich für die Richtigkeit des 12. Mai Beweise veröffentlicht (Chem. Zeitung 1902, Nr. 39).

Der Vater, Georg Liebig[1]), besaß eine Materialwarenhandlung (Drogerie), die sich, dank seiner Tatkraft, zu großer Blüte entwickelte. In dem kleinen Laboratorium, welches ihm zur Bereitung von Lacken, Firnissen, Farben diente, hat Justus die ersten Eindrücke chemischer Versuche und Vorgänge gehabt, auch frühzeitig dem Vater bei seinen Arbeiten helfen dürfen. Daß diese erste chemische Tätigkeit durch kleine Vorfälle gestört, darum aber nicht aufgegeben wurde, darüber berichtet A. W. Hofmann in anschaulicher Weise (Ber. 23, 793): „Unser junger Freund lernte frühzeitig, daß man kochende Flüssigkeiten nicht mit porösen Substanzen in Berührung bringen darf. Er wollte eine Flasche verkorken, in der sich eine siedend heiße Alkohollösung von Schellack befand; ein Stückchen Kork fiel in die Flüssigkeit, welche heftig aufwallend sich über den kleinen Experimentator ergoß.“ Glücklicherweise entzündete sich die Lösung nicht; sonst wäre der Unfall schlimmer abgelaufen.

Liebig selbst hat in seinen unschätzbaren „biographischen Aufzeichnungen“[2]) sein Bekanntwerden mit chemischen Dingen anschaulich geschildert. Am besten lassen wir ihn selbst er-

---

[1]) Über die Persönlichkeit dieses trefflichen zielbewußten Mannes, sowie der originellen Mutter J. Liebigs und über das Leben in ihrem Hause erfahren wir Neues und Interessantes aus dem Vortrage von Prof. Knapp (Straßburg): „Justus v. Liebig, nach dem Leben gezeichnet“ (Wissenschaftl. Beil. der Allgem. Zeitung 1903, Nr. 57). Auch das von Knapp feinsinnig entworfene Bild von Justus v. Liebig enthält Züge, die dem ferner Stehenden nicht bekannt waren. Diesen inhaltreichen Vortrag lernte Verfasser erst nach Niederschrift seines Aufsatzes kennen.

[2]) Ber. 23, R. 817 flg.

zählen: „Das Lesen der Bücher (die er aus der Hofbibliothek sich holen konnte) ging natürlich ohne irgend eine Ordnung vor sich; ich las die Bücher, wie sie eben auf den Brettern aufgestellt waren. — — — Für ihren Inhalt war mein vierzehnjähriger Kopf wie der Magen eines Straußes, und es fanden darin die 32 Bände von Macquers chemischem Wörterbuch, der Triumphwagen des Antimonii von Basilius Valentinus, Stahls phlogistische Chemie, Tausende von Aufsätzen und Abhandlungen in Göttlings und Gehlens Zeitschriften, die Werke von Kirwan, Cavendish u. s. w. ganz gemütlich Platz nebeneinander."

An diese Erzählung knüpft er Sätze, die den Erfolg dieser Arbeitsweise darlegen und zugleich auf die Eigenart des chemischen Denkens helles Licht werfen; er sagt nämlich: Diese Art zu lesen, „entwickelte in mir die Anlage, welche den Chemikern mehr wie anderen Naturforschern eigen ist, nämlich in Erscheinungen zu denken; es ist nicht ganz leicht, eine klare Vorstellung jemandem davon zu geben, der das, was er sieht oder hört, in seiner Phantasie nicht bildlich wieder gestalten kann, wie dies z. B. bei dem Dichter und Künstler geschieht; am nächsten grenzt daran das eigentümliche Vermögen des Tondichters, der beim Komponieren in Tönen denkt, welche ebenso gesetzlich zusammenhängen, wie die logisch geordneten Begriffe in einem Schluß oder einer Reihe von Schlüssen; es ist bei dem Chemiker eine Form des Denkens, bei welcher alle Gedanken sich sinnlich wahrnehmbar machen lassen, wie der Ton in einem gedachten Tonstücke."

Liebig berichtet sodann, wie sich bei ihm die Anlage, in Erscheinungen zu denken, dadurch stark entwickelt habe, daß er alle nur möglichen Versuche, deren Beschreibung er gelesen hatte, mit den ihm erreichbaren Hülfsmitteln ausführte und wiederholte. Das so gestärkte Anschauungsgedächtnis ist ihm bei seinen ersten und späteren Forschungen von außerordentlichem Wert gewesen (s. a. a. O. S. 818 flg.).

Über den Einfluß dieser lebhaften Beschäftigung mit der Chemie auf Liebigs Haltung in der Schule berichtet er selbst so treu, daß auch hier seine Aufzeichnungen Platz finden mögen (S. 820): „Daß ich bei dieser Geistesrichtung in der Schule sehr kläglich bestand, begreift sich leicht; ich hatte

kein Gehörgedächtnis, und nichts oder sehr wenig von dem, was man durch diesen Sinn lernt, blieb bei mir haften; ich befand mich in der unbehaglichsten Lage, in der ein Knabe nur sein kann; die Sprachen und alles, was man damit aufnimmt und in der Schule an Lob und Ehre erwirbt, waren mir so gut, wie verschlossen, und als einst der ehrwürdige Rektor des Gymnasiums (Zimmermann) bei der Visitation meiner Klasse auch an mich kam und mir die eingreifendsten Vorstellungen über meinen Unfleiß machte, wie ich die Plage meiner Lehrer und der Kummer meiner Eltern sei, und was ich denn dächte, daß einst aus mir werden sollte, und ich ihm zur Antwort gab, daß ich ein Chemiker werden wolle, da brach die Schule und der gute alte Mann selbst in ein unauslöschliches Gelächter aus; denn Niemand hatte eine Vorstellung damals davon, daß die Chemie etwas sei, was man studieren könne."

Dieser Bericht wird noch ergänzt durch Mitteilungen A. W. Hofmanns aus der Familienchronik, wonach Liebig eine besondere Vorliebe für den untersten Platz in der Klasse hatte, der ihm nur von seinem Mitschüler Reuling streitig gemacht worden sei. Beide sind nach frühzeitigem, nicht ganz freiwilligem Verlassen des Gymnasiums ihre eigenen Wege gegangen und haben, jeder in seiner Weise, Großes geleistet.

Die chemischen Allotria, die Justus auch während des Unterrichtes trieb, haben offenbar den frühen jähen Abschluß der Schulzeit herbeigeführt. —

Sein Vater beschritt nun den Weg, der damals, da es noch kein Unterrichtslaboratorium gab, der einzig geeignete war, um sich chemische Kenntnisse und Erfahrungen zu verschaffen: er gab ihn einem Apotheker (in Heppenheim a. d. Bergstraße) in die Lehre.

Hier beginnen des 15jährigen Knaben Lehr- und Wanderjahre, die mit der Berufung des 21jährigen Jünglings nach Gießen ihr Ende erreichen.

Schon nach 10 Monaten war, wie Liebig selbst erzählt, der Apotheker seinen Lehrling so müde, daß er ihn seinem Vater zurückschickte (nach der Familientradition flüchtete Justus, ohne seine Entlassung abzuwarten). Das Experimen-

tieren auf eigene Faust, wobei einmal, spät Abends, eine heftige Detonation von Knallsilber eintrat, hat das schnelle Ende seiner Lehrzeit herbeigeführt. „Ich wollte ein Chemiker, aber kein Apotheker werden.“ Immerhin erkannte er an, daß er in diesen Monaten Kenntnisse und Erfahrungen von den mancherlei Dingen einer Apotheke gesammelt habe.

Für kurze Zeit finden wir ihn im Vaterhause unablässig beschäftigt mit Bücherstudium und Versuchen über Knallpräparate, die den Knaben schon lange gefesselt hatten und den Gegenstand seiner ersten wissenschaftlichen Untersuchung bildeten. Sein Vater würdigte den Ernst seiner Studien; er entschloß sich, den nun 16jährigen nach Bonn ziehen zu lassen, wo Kastner chemische Vorlesungen hielt. — Dieser vom Vater Liebigs aus eigenem Antrieb und gegen seines Geschäftes Interesse gefaßte Entschluß kann nicht hoch genug anerkannt werden; denn nun konnte der Sohn den Weg einschlagen, der ihn der geliebten Wissenschaft zuführte. Aber schwer war der Anfang, da es mit dem Studium der Chemie, überhaupt der Naturwissenschaften an den Universitäten sehr schlecht bestellt war. Man höre Liebig selbst[1]):

„Es war damals an der neu errichteten Universität Bonn ein außerordentlich reges wissenschaftliches Leben aufgegangen, aber in den Fächern der Naturwissenschaften wirkte die ausgeartete philosophische Forschung, wie sie in Oken und schlimmer noch in Wilbrand sich verkörpert hatte, auf das Schädlichste ein, denn sie hatte in dem Vortrag und Studium zu einer Nichtachtung der nüchternen Naturbeobachtung und des Experimentes geführt, die für viele begabte junge Männer verderblich wurde. Von dem Katheder herab empfing der Zuhörer eine Fülle geistreicher Anschauungen, aber körperlos wie sie waren, konnte man damit nichts machen. Der Vortrag von Kastner, welcher als der berühmteste Chemiker galt, war ungeordnet, unlogisch und ganz wie die Trödelbude voll Wissen beschaffen, die ich in meinem Kopfe herumtrug.“ — — „Es war damals in der Chemie eine recht elende Zeit in Deutschland. An den meisten Universitäten bestand kein eigentlicher Lehrstuhl für Chemie, sie wurde in der Regel

[1]) Ber. 23, 820 flg.

einem Professor der Medizin zugeteilt, der sie neben den Fächern der Toxikologie, Pharmakognosie, praktischen Medizin, Pharmacie, soviel er eben davon wußte, vortrug, und dies war wenig genug. Noch viele Jahre nachher war in Gießen die deskriptive und vergleichende Anatomie, Physiologie, Zoologie, Naturgeschichte und Botanik in einer einzigen Hand." — — „Chemische Laboratorien, in welchen Unterricht in der Analyse erteilt wurde, bestanden damals nirgendwo; was man so nannte, waren eher Küchen, angefüllt mit allerlei Öfen und Geräten zur Ausführung metallurgischer und pharmazeutischer Prozesse. Niemand verstand eigentlich die Analyse zu lehren."

Hatte Liebig schon in Bonn, wo er nur kurz blieb, nichts gefunden, was ihn lebhaft fesselte und seinen Wissensdrang befriedigte, so war es kaum besser in Erlangen, wohin er Kastner folgte, der ihm versprochen hatte, einige Mineralien mit ihm zu analysieren; doch kam es dazu nicht, da — wie Liebig erzählt — Kastner das Verständnis dafür fehlte. Also auch hier war dem jungen Feuergeiste die Gelegenheit nicht gegeben, sich praktisch-chemisch zu betätigen. Statt dessen suchte er anderen Mängeln abzuhelfen, die er im Umgang mit Studenten, insbesondere mit dem in Erlangen gewonnenen älteren Freunde, dem Dichter A. v. Platen, unliebsam empfand. Liebig selbst bemerkt darüber[1]): „Der Vorteil, den ich durch meinen Aufenthalt in Bonn und Erlangen, durch den Verkehr mit anderen Studierenden gewann, war das Bewußtsein meiner Unwissenheit in sehr vielen Dingen, die sie von der Schule auf die Universität brachten, und da mir die Chemie keine Arbeit machte, so gingen alle meine Anstrengungen in dem Nachholen der früher vernachlässigten Schulkenntnisse auf."

In den Hörsälen der Universität fand er also ganz und gar nicht die Nahrung, die seinem Geiste zuträglich gewesen wäre; er wurde zwar längere Zeit durch die blendenden geistvollen Vorträge Schellings gefesselt, konnte aber noch rechtzeitig das Hohle und Gefährliche der sogen. Naturphilosophie erkennen. Das harte, vernichtende Urteil[2]), welches

[1]) A. a. O. S. 822.

[2]) Dasselbe ist abgedruckt in dies. Journ. 8, 430.

er 20 Jahre später in seinem bekannten Aufsatze: „Über das Studium der Naturwissenschaften“ über diese Zeit seiner Studien gefällt hat, muß man nachlesen, um seine seelische Verfassung zu begreifen.

Durch diese traurigen Erfahrungen, auch wohl durch die im Jahre 1822 in Erlangen ausgebrochenen Zwistigkeiten zwischen Studenten und Bürgern ist Liebig der Aufenthalt daselbst verleidet worden. Ehe über seinen Abschied und damit über einen bedeutsamen Wendepunkt seines Lebens zu berichten ist, mögen die Beziehungen des jungen Studenten zu Platen, dem 7 Jahre Älteren, gestreift werden.

M. Carrière, der Schwiegersohn Liebigs, hat in einem reizvoll geschriebenen Aufsatz[1]) das Entstehen und die Entfaltung dieses schwärmerischen Freundschaftsbundes in so lebhaften Farben geschildert, daß man vollständig in jene romantisch angehauchte Zeit versetzt wird. Aus dem Tagebuche Platens erfahren wir, einen wie tiefen Eindruck der damals, März 1822, noch nicht 19jährige auf den so schwer zugänglichen Dichter gemacht hat. Schon wenige Tage nach der ersten Begegnung beider ist Platen in voller Begeisterung über den jungen Freund[2]), dem er ein tief empfundenes Sonett („An Justus Liebig“) widmet.

Nur zu bald schlug die Trennungsstunde, über die Platen schmerzvoll berichtet (Ende März 1822). Obwohl Liebig sich in Erlangen nicht an den tumultuarischen Auftritten beteiligt hatte, war er doch verdächtig — vielleicht wegen seines früheren Anschlusses an eine Burschenschaft in Bonn

[1]) Lebensbilder (Brockhaus) S. 276.

[2]) Eine Stelle aus Platens Tagebuche sei hier mitgeteilt, die Liebig, dichterisch verklärt, besonders anschaulich kennzeichnet: „Nie schien mir Liebig edler, schöner, wiewohl er immer schön ist. Eine schlanke Gestalt, ein freundlicher Ernst in feinen regelmäßigen Gesichtszügen, große braune Augen mit dunkeln schattigen Brauen nahmen auf den ersten Blick für ihn ein.“ — — „Möchte ich endlich nach so vielen Täuschungen Glück und Ruhe in dieser Freundschaft finden, und ewige Dauer. Durch sie eröffnen sich mir größere Aussichten und Vorahnungen künftiger Werke, die über das Lyrische hinausschreiten.“ Etwa aus derselben Zeit stammt die Zeichnung, die, von einem Freunde Liebigs, Fries, entworfen, in einer Reproduktion diesem Hefte beigegeben ist. —

— und erhielt den Rat, ohne Aufsehen Erlangen zu verlassen. Der Freund begleitete ihn bis Nürnberg, wo sie sich trennten, um nur einmal (Ende Mai desselben Jahres) sich wieder zu sehen.

So kurz die persönliche Berührung beider war, so nachhaltig erscheint, nach ihren Äußerungen, der gegenseitige Einfluß. Liebig lernte von dem vielseitig gebildeten Freunde die richtige Schätzung der historischen Kenntnisse und der Sprachen. Diese erziehende Einwirkung, die von Platen ausging, hat Liebig gern gerühmt, wie Carrière berichtet.

Zwei Briefe, der eine an, der zweite von Liebig (aus Paris) legen davon beredtes Zeugnis ab.[1]) Wenn man an die späteren sprachgewaltigen Leistungen Liebigs denkt, so muß man dem Dichter für seinen so tief gehenden Einfluß dankbar sein.

Das Frühjahr 1822 gestaltete sich für Liebig traurig, da ihm wegen der Erlanger Händel in Darmstadt, wohin er zurückgekehrt war, Stadtarrest auferlegt wurde. Zwar kam es nicht zu einer Untersuchung, aber ein ihm auf Grund der sehr warmen Empfehlung des Prof. Kastner von der Großherzogl. Regierung in Aussicht gestelltes Stipendium, das seine Studien in Paris ermöglichen sollte, schien verloren. Sein Vater verzweifelte daran, den Sohn auf eigene Kosten in Paris längere Zeit erhalten zu können. Da fand Liebig den richtigen Weg: Er erklärte dem Kabinetsekretär Schleiermacher, einem um die Förderung idealer Bestrebungen in Hessen hochverdienten Manne, er müsse nach Paris. Er habe gelernt, was auf deutschen Universitäten von Chemie gelehrt werde, wie weit Deutschland hinter Frankreich zurückgeblieben sei. — Nach öfterer Begegnung mit Liebig und sorgfältiger Prüfung seiner feurigen Wünsche empfahl Schleiermacher ihn dem Großherzog Ludwig I., der die zum Aufenthalt in Paris nötigen Mittel anwies; im Oktober 1822 finden wir Liebig in Paris; seine Energie und seine liebenswürdige,

[1]) Wie leidenschaftlich Platen sich zu Liebig hingezogen fühlte, zeigt der Brief, den Carrière S. 290 seines Aufsatzes mitteilt.

groß angelegte Persönlichkeit hatten sich im hellsten Lichte gezeigt.

Über seinen Entschluß, Paris aufzusuchen, um seine chemische Ausbildung zu vervollständigen, hat sich Liebig, wie folgt, geäußert (a. a. O. S. 822): „Ich kam nach Darmstadt zurück mit der vollen Überzeugung, daß ich meine Ziele in Deutschland nicht erreichen könne." — — — „Mitscherlich, H. Rose, Wöhler, Magnus waren damals nach Stockholm zu Berzelius gegangen, allein Paris bot mir in sehr vielen anderen Zweigen der Naturwissenschaft, namentlich der Physik, Mittel zum Unterrichte dar, wie sie sich an keinem anderen Orte vereinigt fanden." — In der Tat war Paris damals der Mittelpunkt für die Naturwissenschaften und ihr Studium; den Jüngern der Chemie insbesondere war dort eine Fülle von Anregungen geboten, wie solche sonst nirgends zu finden waren. Auf den Schultern eines Lavoisier, Berthollet, Fourcroy, die 30—40 Jahre zuvor die große Reform der Chemie durchgeführt hatten, standen in der Vollkraft ihrer Wirksamkeit Gay Lussac, Dulong, Thénard, Chevreul, von der älteren Generation waren noch Vauquelin, Proust tätig. War es auch sehr schwierig, in nähere Berührung mit diesen Forschern zu kommen, so zogen doch ihre Vorträge mächtig an. Liebig hatte nun, dank besonderen Umständen, das Glück, bei Thénard eine Arbeitsstätte zu finden, wo er im stande war, die früher begonnenen Versuche über knallsaure Salze fortzusetzen. Er schreibt selbst (a. a. O. S. 823): „Die Art und Weise, wie ich mit Thénard, Humboldt, Dulong und mit Gay Lussac in Berührung kam, und wie diese Männer dem Knaben ihre Neigung zuwandten, grenzt an das Fabelhafte."

Aus Liebigs Briefen, sowie seinen Aufzeichnungen erfahren wir, wie es ihm in Paris ergangen ist. Über den gewaltigen Eindruck, den die Vorträge der genannten Chemiker auf ihn ausübten, berichtet er selbst:

„Die Vorträge von Gay Lussac, Thénard, Dulong u. s. w. in der Sorbonne hatten für mich einen unbeschreiblichen Reiz; die Einführung der astronomischen oder mathematischen Methode in der Chemie, welche jede Aufgabe womöglich in eine Gleichung verwandelt und bei jeder gleich-

förmigen Aufeinanderfolge zweier Erscheinungen einen ganz bestimmten kausalen Zusammenhang annimmt, welcher, nachdem er aufgesucht und aufgefunden ist, „„Erklärung““ oder „„Theorie““ hieß, hatte die französischen Chemiker und Physiker zu ihren großen Entdeckungen geführt. Diese Art von Theorie oder Erklärung war in Deutschland so gut wie unbekannt, denn man verstand darunter nicht etwas Erfahrenes, sondern immer etwas, was der Mensch dazu tun müsse.“

Sodann hebt Liebig die große Klarheit der Sprache jener Vorträge und die Meisterschaft in der experimentellen Beweisführung als bewundernswürdig hervor. „Für mich waren die Versuche ein wahrer Genuß, denn sie redeten zu mir in einer Sprache, die ich verstand, und sie bewirkten mit dem Vortrage, daß die Masse von formlosen Tatsachen, die ungeordnet und regellos in meinem Kopfe durcheinander lagen, einen bestimmten Zusammenhang bekamen.“ Sehr bezeichnend ist, was er weiter noch über den Unterschied zwischen der Vortragsweise der französischen und deutschen Chemiker sagt (S. 824):

„Was in den französischen Vorträgen am meisten auf mich wirkte, war die innere Wahrheit derselben und die sorgfältige Vermeidung alles Scheines in den Erklärungen; es war der vollständige Gegensatz der deutschen Vorträge, in welchen durch das Überwiegen des deduktiven Verfahrens die ganze wissenschaftliche Lehre ihre feste Zimmerung verloren hatte.“

Während so gewiß sehr viel Neues und Gewaltiges auf den Jüngling einstürmte, erkannte er doch den Nutzen seiner früheren chemischen Studien gern an, da sie es ihm ermöglichten, die wichtigsten Tatsachen der Chemie schnell zu erfassen und zu überschauen.

In einem Briefe an Platen (April 1823) schreibt Liebig, daß die Wissenschaft allein ihn in Paris festhalte; aber er findet noch Zeit zu eifriger Beschäftigung mit Sprachen (Italienisch, Englisch). Den Verkehr mit Landsleuten, die er dort antraf, von Chemikern Mitscherlich, H. Rose, Runge hat er offenbar, wohl absichtlich, nicht eifrig gepflegt (s. Carrière, a. a. O. S. 285).

Außer Vorträgen, die er bei dem Physiker Biot, dem Mineralogen Beudant, auch bei Cuvier hörte, sowie intimen Beziehungen zu Oerstedt, fesselten ihn besonders seine chemischen Untersuchungen, und diese führten — was für seine Zukunft entscheidend war — zu der näheren Bekanntschaft mit Al. v. Humboldt und Gay Lussac, dem Meister, der ihn in erster Linie nach Paris gezogen hatte.

Aus einem Brief vom 29. Juli 1823 an Platen ergibt sich, daß Gay Lussac am Tage zuvor eine von ihm für würdig befundene Abhandlung Liebigs über Fulminate der französischen Akademie vorgetragen hat. Somit ist der 28. Juli 1823 der entscheidende Tag gewesen, an dem Liebig in die Öffentlichkeit trat. Das an sich lebhafte Interesse Gay Lussacs für den Jüngling wurde durch Humboldts warme Fürsprache so gesteigert, daß der damals berühmteste Chemiker Frankreichs Liebig aufforderte, die oben erwähnte Arbeit über Fulminate mit ihm gemeinschaftlich fortzusetzen. So konnte der dadurch hoch Beglückte während des Winters 1823/24 in dem Privatlaboratorium Gay Lussacs arbeiten und den festen Grund für seine nächste Zukunft legen.

Die folgenreiche Begegnung mit A. v. Humboldt hat Liebig in der Einleitung zu seiner „Chemie in ihrer Anwendung auf Agrikultur und Physiologie“ warm und lebhaft geschildert; zur Beurteilung der Sachlage, sowie der edlen Art beider Männer muß man diese Einleitung, sowie die schöne Antwort A. v. Humboldts[1]) lesen. Letzterer war es, der gestützt auf sein eigenes Urteil und das Gay Lussacs, den kaum 21jährigen Gelehrten dem Großherzog Ludwig I. so warm empfahl, daß dieser ihn zum außerordentlichen Professor in Gießen ernannte (durch Dekret vom 26. Mai 1824).

Wie mächtig der Pariser Aufenthalt dazu beigetragen hat, nicht nur Liebigs chemische Kenntnisse und Erfahrungen zu vervollständigen, auch seine geistige Entwickelung überhaupt zur Reife zu bringen, das lassen die Briefe an Platen erkennen, insbesondere der von Carrière (S. 291—293) mitgeteilte (Mai 1823). Man kann daraus schon das künftige wissenschaftliche Programm Liebigs herauslesen: gegenüber der hohlen Natur-

[1]) Dies. Journ. 8, 431 flg. Carrière, S. 296.

philosophie und der rein deduktiven Behandlung der Chemie müsse strenge Empirie zur Geltung gebracht werden, ohne jedoch die allgemeinen Prinzipien fallen zu lassen, die vielmehr nötig seien, um „in die Masse Geist und Leben zu bringen".

Der Plan, diese Forschungsweise in Deutschland, wo die Chemie brach lag, mit allem Nachdruck einzuführen, entwickelte sich schon damals im Kopfe des jungen Feuergeistes. Die Lehrtätigkeit an der Universität seines Landes winkte ihm, und so konnte er an die baldige Verwirklichung solcher Absichten denken; mit der ihm eigenen Tatkraft ging er alsbald an den Versuch, einen planmäßigen chemischen Unterricht einzuführen. Die Erfolge seiner Bestrebungen sind bekannt; die großartige Entwickelung der Chemie zunächst in Deutschland ist die Frucht seiner Arbeit. Mit der Begründung und Ausgestaltung des chemischen Unterrichtes hat Liebig der Chemie und allen ihren sich mehr und mehr ausdehnenden Nebengebieten den größten Dienst erwiesen, indem er die Werkzeuge schuf, die zur Bebauung dieses weiten Reiches gedient haben.

Untersuchungen aus dem organ.-chem. Laboratorium der Technischen Hochschule zu Dresden.

LVII. Zur Kenntnis der Einwirkung von Natrium auf Nitrile;

von

R. von Walther.

Die von mir beobachtete und beschriebene Einwirkung von metallischem Natrium auf Nitrile in Gegenwart von Basen hat sich bis jetzt nach mehrfacher Richtung hin als interessante Reaktion bewährt.[1])

Behandelt man ein in einem indifferenten Mittel wie Äther, Benzol oder Ligroïn gelöstes Gemisch von Benzonitril und Anilin mit fein verteiltem metallischen Natrium, und zwar am rationellsten bei Wasserbadtemperatur, so erhält man neben der Bildung von Cyannatrium und Benzol in sehr guter Ausbeute die Natriumverbindung des Benzenylphenylamidins, welche, mit freien Säuren behandelt, das Amidin abscheidet.

Diese Umsetzung ist ein volles Analogon zu der bekannten Dinitrilbildung aus 3 Mol. Nitril und 1 Mol. Natrium und verläuft nach der Gleichung:

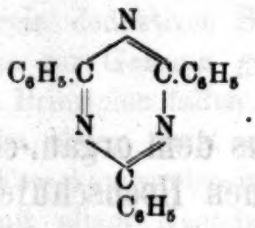
$$2\,C_6H_5CN + C_6H_5NH_2 + 2\,Na = C_6H_6 + NaCN + C_6H_5C(NNaC_6H_5).H$$

Das Studium der Reaktion ist bis jetzt wesentlich auf die Umsetzung der bekannten Nitrile mit Anilin beschränkt geblieben, sie ergab ausnahmslos die Bildung der erwarteten Amidine.

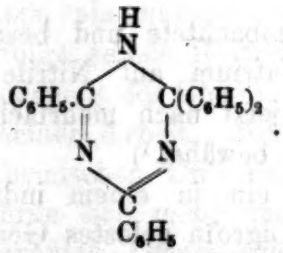
Neben dieser Hauptreaktion spielen sich manchmal noch Nebenvorgänge ab, indem z. B. aus Benzonitril, namentlich dann, wenn die Ansätze träge verlaufen und längere Zeit auf dem Wasserbade erhitzt werden müssen, das Kyaphenin sich bildet:

---

[1]) Dies. Journ. [2] **50**, 91; das. [2] **54**, 113; das. [2] **54**, 143.



Außer diesem Triazin von neutralem Charakter wird in komplizierterem Reaktionsverlauf ein basisches Dihydrotriazin synthetisiert, ein Dihydrotetraphenyltriazin[1]) von der wahrscheinlichen Formel:



Dieser Körper zeigt die interessante physikalische Eigenschaft, im direkten, namentlich durch eine Linse gesammelten, Sonnenlicht rasch rosarot zu werden, welche Farbtönung jedoch im Dunkeln und beim Erwärmen wieder in das Originalweiß zurückschlägt.

Dieses Dihydrotriazin entsteht auch aus Benzonitril und Natrium in benzolischem Ansatz für sich (a. a. O.) oder nach einer ferneren Beobachtung bei der Behandlung von Benzonitril und Dimethylanilin in Benzol, und zwar neben Kyaphenin, wogegen bei der Verwendung der tertiären Basen Pyridin und Chinolin nur das Auftreten von Kyaphenin und nicht auch das Entstehen des Dihydrotetraphenyltriazins gefunden wurde.

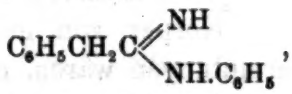
Reichlicher tritt dieses Dihydrotriazinderivat dagegen auf, wenn Benzonitril bei Gegenwart von Phenol mit Natrium behandelt wird, wogegen bei Benutzung von Alkyläthern des Phenols wieder nur das Kyaphenin resultierte.

Die Untersuchung des Verhaltens sekundärer Amine steht noch aus. Die Gegenwart von Benzaldehyd läßt aus Benzonitril einen in Alkohol schwer löslichen Körper vom Schmelz-

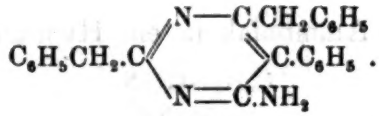
[1]) A. Lottermoser, dies. Journ. [2] 54, 132.

punkt 180°—183° entstehen, der weder Kyaphenin noch das Dihydrotetraphenyltriazin vorstellt; er spaltet beim Kochen mit verdünnter Salzsäure Benzoësäure und Ammoniak ab: die Konstitution dieses Umsetzungsproduktes bedarf noch der Aufklärung.

Benzylcyanid verhält sich dem Benzonitril sehr ähnlich, aber nicht vollkommen gleich. Es gibt, mit z. B. Anilin und Natrium behandelt, das erwartete Amidin, das Phenyläthenylphenylamidin

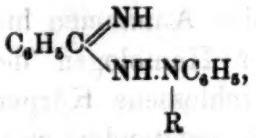


und bei Gegenwart von Dimethylanilin die Base Kyanbenzylin in weißen Nadeln vom Schmelzp. 106° und von der Konstitution[1]):



Dagegen konnte das Auftreten eines Dihydrotetrabenzyltriazins nicht konstatiert werden.

In enger Verwandtschaft und doch wieder in merkwürdigem Gegensatz zu den vorbesprochenen Bildungsverhältnissen der Amidine stehen diejenigen von Hydrazidinen aus Benzonitril oder seinen Analogen und unsymmetrisch substituierten Hydrazinen. Es bildet sich z. B. aus β-Alkylphenylhydrazin, Benzonitril und Natrium das Alkylphenylbenzylhydrazidin



doch fällt im Verlaufe der Reaktion sofort auf, daß nur sehr geringe Mengen des angewandten Natriums verbraucht werden, daß sich kein Cyannatrium und keine Natriumverbindung des Hydrazidins, sondern nur freies, im Benzol gelöst bleibendes Hydrazidin bildet.

---

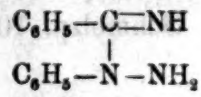
[1]) 0,1669 g Subst. ergaben bei 18° und 752 mm Druck 17 ccm N.

Berechnet für $C_{24}H_{21}N_3$:	Gefunden:
N = 11,96	11,64 %.

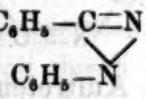
Unsymmetrisch derivierte sekundäre Hydrazine konnten nicht zur Umsetzung gebracht werden.

Die Verwendung von monoarylsubstituierten Hydrazinen zeitigte dagegen folgende interessante Verhältnisse.

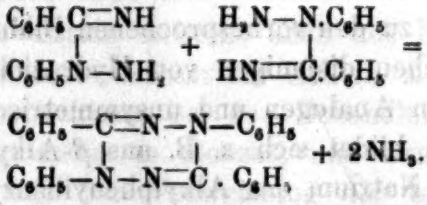
Wird Phenylhydrazin und Benzonitril in Benzol mit Natrium erhitzt, so geht die Reaktion hier gleichfalls ohne Cyannatriumbildung und ohne Entstehung einer organischen Natriumverbindung, aber unter gleichmäßiger Ammoniakentbindung von statten. Das ziemlich leicht isolierbare Umsetzungsprodukt ist ein Körper von großer Stabilität. Die zunächst liegenden Vermutungen waren, daß sich entweder ein primär entstandenes Amidoamidin von der Formel



unter Verlust von Ammoniak in ein Hydraziderivat

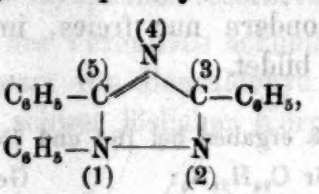


umgebildet habe, oder daß 2 Mol. des Amidoamidins in folgender Weise reagiert hätten:



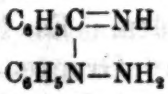
Jedoch waren beide Annahmen hinfällig, als es sich bei der Untersuchung der Homologen des Benzonitrils alsbald ergab, daß der ringgeschlossene Körper aus 2 Mol. Nitril und 1 Mol. Phenylhydrazin entstanden war und ihm mit größter Wahrscheinlichkeit die Konstitution eines

1,3,5-Triphenyltriazols,

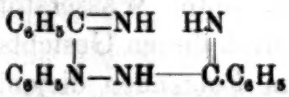


zukommt.

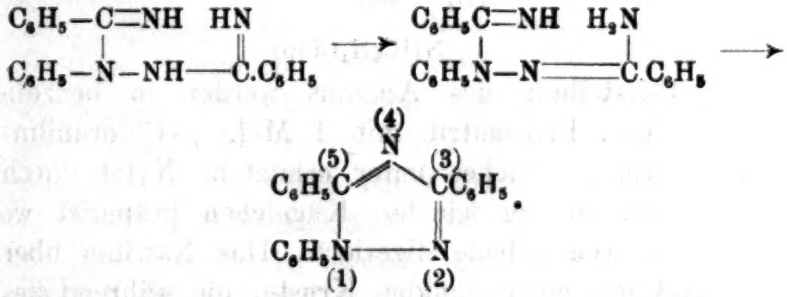
Der wahrscheinliche Reaktionsverlauf spielt sich darnach in folgenden Phasen ab. Es entsteht zuerst das Aminoamidin



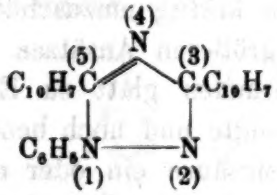
welches als Amin mit einem zweiten Molekül Nitril unter dem Einfluß des Natriums nochmals reagiert und zu einem Dibenzyl-n-phenylhydrazidin



umgewandelt wird. Nach vorherigem Übergang der Imin- in die Aminform wird darauf Ammoniak abgespalten und der Triazolring geschlossen:



Nach gleichem Schema würde sich z. B. die Umsetzung von 2 Mol. Naphtonitril und 1 Mol. Phenylhydrazin zu einem 1-Phenyl-3,5-dinaphtyltriazol



vollziehen.

Der Umstand verdient noch hervorgehoben zu werden, daß nicht allein geringe Mengen metallischen Natriums die Reaktion herbeiführen, sondern daß auch kleine Quantitäten Natriumäthylats oder der Natriumverbindung des Phenylhydrazins hierzu befähigt sind. Die Wirkung dieser Körper könnte als eine katalytische oder fermentative bezeichnet werden.

Von den bis jetzt nach dem besprochenen Verfahren zur Amidinbildung herangezogenen Aminen sind vorläufig Anilin und dessen Homologe mit den zugänglichsten aromatischen Nitrilen kombiniert worden. Es ist anzunehmen, daß die Gegenwart sog. „sauerer" Gruppen die Umsetzungsfähigkeit der Amine heben wird, sind doch diese so substituierten Amine ohne Zweifel auch zur Bildung der Natriumphenylamide geneigter als das Anilin, welches erst beim Einschluß mit Natrium langsam unter Wasserstoffentwicklung reagiert. Aus der Reihe der durch diesen Gesichtspunkt vorgezeichneten Umsetzungen seien im Folgenden diejenigen mit p-Chloranilin beschrieben.

Benzenylparachlorphenylamidin,

$$C_6H_5C{=}NH$$
$$|$$
$$NHC_6H_4Cl\,(p)$$

Zur Darstellung des Amidins werden in benzolischer Lösung 2 Mol. Benzonitril mit 1 Mol. p-Chloranilin und 1 Mol. Natrium, welches unter erhitztem Xylol durch geeignetes Schütteln zu feinsten Kügelchen präparirt worden ist, auf dem Wasserbade digeriert. Das Natrium überzieht sich alsbald mit einer dunklen Kruste, die während des Erhitzens etwas lichter wird. Die Umsetzung geht gleichmäßig rasch von statten, und es entsteht ein so dicker Brei der Natriumverbindung des neuen Amidins, daß es sich als notwendig erweist, häufig kräftig umzuschütteln oder dauernd zu rühren. Selbst bei größeren Ansätzen ist dadurch die Reaktion in wenigen Stunden glatt zu Ende zu führen. Man trägt dann die abgesaugte nnd noch benzoldurchtränkte Masse in viel verdünnte Essigsäure ein oder man gießt den ganzen Ansatz in die Säure, da das Benzol immer etwas von der Natriumverbindung des Amidins gelöst enthält, welche Menge im ersteren Falle verloren gehen würde. Man sehe darauf, daß während des Zersetzens stets Säure vorherrscht. Da viel Blausäure entbunden wird, so dampfe man das vorhandene Benzol unter einem Abzuge ab, worauf die heiße Lösung des Amidins zur Klärung filtriert wird. Ein event. vorhandener fester Rückstand wird nochmals mit verdünnter Essigsäure ausgekocht. Die Umsetzung verläuft gemäß der Gleichung:

$$2C_6H_5CN + C_6H_4Cl\,(p)\,NH_2 + 2Na =$$
$$C_6H_5C\begin{matrix}NH\\ \diagup\\ \diagdown\\ N.(Na)C_6H_4Cl\end{matrix} + NaCN + C_6H_6.$$

Ein Auftreten von Kyaphenin konnte nicht konstatiert werden, und steht dieser Umstand im Einklang mit der Leichtigkeit und Schnelligkeit, mit welcher das Benzonitril zur Amidinbildung verbraucht wurde.

Das erkaltete, essigsaure Filtrat wird mit Ammoniak übersättigt und nach einiger Zeit das ausgeschiedene, kristallinisch gewordene, Amidin abgesaugt, getrocknet und wiederholt aus viel Ligroïn oder aus verdünntem Alkohol, in dem es im Gegensatz zu dem sehr empfindlichen Benzenylphenylamidin, selbst bei längerem Kochen, haltbar ist. Das gereinigte Amidin resultiert entweder in glänzend weißen Blättchen (aus Ligroïn) oder in schönen weißen Prismen (aus Alkohol) vom Schmelzp. 115°—116°. Das Produkt wird, wie die Amidine im allgemeinen, beim Pulverisieren stark elektrisch erregt. Es ist in Äther, Benzol und absolutem Alkohol schon in der Kälte leicht löslich, schwer löslich in kaltem Ligroïn oder Petroläther. Die Basicität des Benzenylparachlorphenylamidins ist ziemlich kräftig ausgeprägt.

I. 0,1968 g Substanz ergaben 0,4889 g CO_2 und 0,0751 g H_2O.
II. 0,1950 g Substanz ergaben 0,4900 g CO_2 und 0,0881 g H_2O.
III. 0,1392 g Subst. ergaben bei 15° und 742 mm Druck 15,3 ccm N.
IV. 0,1388 g Subst. ergaben bei 15° und 749 mm Druck 14,3 ccm N.
V. 0,2000 g Substanz ergaben 0,1220 g AgCl.

	Berechnet für $C_{13}H_{11}N_2Cl$:	Gefunden: I.	II.	III.	IV.	V.
C	67,68	67,77	68,01	—	—	—
H	4,77	4,28	5,02	—	—	—
N	12,14	—	—	12,56	11,90	—
Cl	15,40	—	—	—	—	15,09 %

Dasselbe Benzenylchlorphenylamidin kann auch nach den anderen Amidindarstellungsmethoden gewonnen werden.

Arbeitet man nach Bernthsen mit Nitril und salzsaurem Amin, so erhitzt man das molekulare Gemisch der beiden Substanzen am Steigrohr zum mäßigen Sieden. Das salzsaure Amin geht langsam in Lösung und nach einiger Zeit erstarrt der Ansatz allmählich wieder zu einem Kristallkuchen.

Wie man sieht, ist es durchaus nicht notwendig, im Einschlußrohr zu operieren, wie dies bei der Amidindarstellung nach dem Vorbilde der Bernthsenschen Vorschriften für gewöhnlich geschieht. Liegt der Siedepunkt des anzuwendenden Nitrils hoch genug, wie dies bei den aromatischen Nitrilen wohl durchweg der Fall sein wird, so scheint diese Vereinfachung allgemein benutzbar zu sein. Das Verfahren wurde erprobt zur Gewinnung von Benzenylphenylamidin aus Benzonitril und salzsaurem Anilin, von Phenäthenylphenylamidin aus Benzylcyanid und salzsaurem Anilin und einigen anderen Nitrilen und stets von befriedigenden Ausbeuten begleitet befunden. In derselben Weise reagiert also auch Benzonitril mit salzsaurem p-Chloranilin rasch und glatt. Das Reaktionsprodukt wird wiederholt mit viel Wasser ausgekocht, zum Schluß unter Zusatz von etwas Salzsäure. Diese Auszüge, welche das salzsaure Salz des entstandenen Amidins enthalten, werden zur Entfernung des mitaufgenommenen, unumgesetzten Benzonitrils kurze Zeit mit Tierkohle aufgekocht und nach der Filtration mit Ammoniak gefällt. Das Rohprodukt wird zur Reinigung aus Ligroïn oder aus Alkohol umkristallisiert, worauf das reine Amidin in Form von glänzenden Blättchen oder wasserhellen Prismen vom Schmelzp. 115°—116° resultiert. Der Körper ist mit dem nach der vorher beschriebenen Methode gewonnenen vollkommen identisch.

0,1766 g Substanz ergaben 0,4380 g CO_2 und 0,0780 g H_2O.
0,1467 g Substanz ergaben bei 15° und 740 mm Druck 16,3 ccm N.

	Berechnet für $C_{13}H_{11}N_2Cl$:	Gefunden:
C	67,68	67,44 %
H	4,77	4,9 „
N	12,14	12,51 „.

Der beim Auskochen des Rohproduktes mit heißem Wasser verbleibende Rückstand ist ziemlich beträchtlich, er stellt Benz-p-chloranilid vor. Dementsprechend ist die Ausbeute an Amidin nach diesem Verfahren beschränkt und beläuft sich auf ungefähr 50 % der theoretischen Menge.

Auch aus Benz-p-chloranilid kann man zu dem gleichen Amidin gelangen, doch läßt die Ausbeute hierbei erst recht zu wünschen übrig. Man erhitzt darnach Benz-p-chloranilid mit Phosphorpentachlorid auf dem Wasserbade bis zur Ver-

flüssigung und destilliert das gebildete Phosphoroxychlorid im Vakuum ab. Das entstandene Chlorid wird darauf langsam in konzentriertes alkoholisches Ammoniak eingegossen. Unter Ausscheidung von Chlorammon geht die Reaktion von statten. Die alkoholische Mutterlauge wird nach der Filtration eingedampft, der Rückstand mit verdünnter heißer Essigsäurelösung aufgenommen, wobei viel unumgesetztes Säureanilid zurückbleibt, und filtriert. Zusatz von Ammoniak läßt das Benzenylchlorphenylamidin zur Ausscheidung kommen. Das reine Produkt zeigt den Schmelzp. 115°—116° und ist gleichfalls identisch mit dem mittels Natrium gewonnenen.

Die Beständigkeit des vorliegenden Amidins ist ziemlich groß. Kochen mit verdünntem Alkohol, welches viele Amidine verhältnismäßig leicht zerlegt, läßt das Benzenyl-p-chloramidin unberührt. Auch Kochen mit verdünnter oder konzentrierter Salzsäure führt nur langsame Spaltung herbei. Die Überführung in Benzamid oder Benzchloranilid konnte hierdurch nicht glatt erzielt werden. Ebensowenig wurde eine Zersetzung und Entamidierung mit salpetriger Säure erreicht. Der Abbau zum Benzchloranilid gelingt dagegen ausgezeichnet, wenn das salzsaure Salz des Amidins mit Wasser im Einschlußrohre für 4—5 Stunden auf 150° erhitzt wird. Nach dem Erkalten erfüllt das Rohr die kristallinische Ausscheidung des gebildeten Benzchloranilids $C_6H_5CO.NHC_6H_4Cl(p)$, die wäßrige Lösung enthält entstandenes Chlorammon. Das Anilid wird unter Verwendung von Tierkohle wiederholt aus heißem absoluten Alkohol umkristallisiert, beim Abkühlen erscheinen die in Suspension stark lichtbrechenden, farblosen Prismen vom Schmelzp. 192°—193°.

0,2438 g Substanz ergaben 13,8 ccm N bei 758 mm Druck und 18°.

	Berechnet für $C_{13}H_{10}ONCl$:	Gefunden:
N	6,05	6,52 %.

Zu demselben Benzoyl-p-chloranilid gelangt man, wenn man Benzoylchlorid zu einer Lösung des Chloranilins in Pyridin hinzugibt. Der Ansatz erwärmt sich dabei stark; nach halbstündigem Stehen wird das Gemisch in viel Wasser gegossen, worauf das anfangs sich ölig absetzende Reaktionsprodukt mit der Zeit erstarrt. Beim Umkristallisieren aus heißem Alkohol resultieren auch hier farblose Prismen vom

Schmelzp. 192°—193°. Die eingehende Identifizierung des Benz-p-chloranilids als Spaltungsprodukt des Amidins machte sich notwendig, da der Schmelzpunkt des in der Literatur schon verzeichneten Körpers als zu 183°—184° angegeben ist, während er nach vorliegendem Befund als zu 192°—193° eruiert wurde.

0,2137 g Substanz ergaben 0,5255 g CO_2 und 0,0903 g H_2O.

	Berechnet für $C_{13}H_{10}ONCl$:	Gefunden:
C	67,38	67,06 %
H	4,32	4,69 „.

Salze des Amidins.

Das Amidin löst sich in verdünnter Salzsäure schon bei Handwärme ziemlich reichlich, bei Abkühlen scheidet sich das Hydrochlorat in farblosen Prismen aus, in konzentrierter Salzsäure ist das Hydrochlorat bei gewöhnlicher Temperatur schwer löslich. Es schmilzt auffallend tief: bei 103°—108° unter Zersetzung. Es enthält offenbar Kristallwasser. Das Sulfat ist etwas leichter löslich als das vorige Salz, dagegen ist das Nitrat in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich. Beide kristallisieren in Prismen.

Das charakteristische, in langen breiten Prismen kristallisierende, Salz der Sulfanilsäure resultiert beim Abkühlen der heißen wässerigen Solution der Komponenten.

Nitrit des Amidins. Gelegentlich des Versuches, die Imidgruppe des Amidins mit Hilfe der salpetrigen Säure durch Sauerstoff zu ersetzen, wurde beobachtet, daß das Amidin weder diese Umsetzung eingeht, noch ein Nitrosoderivat ergibt, sondern ein beständiges Nitrit bildet. Um dasselbe zu erhalten, versetzt man die wässerige Lösung des essigsauren Salzes vom Amidin mit der berechneten Menge Natriumnitrit, worauf beim Reiben der Glasgefäßwand sich eine reichliche kristallinische Ausscheidung bildet. Auch beim Einleiten von salpetriger Säure in eine alkoholische Auflösung des Amidins erscheint das Nitrit in feinen Prismen. Dieselben können aus Wasser umkristallisiert werden und zersetzen sich von 90°—111° unter Gasentwicklung. Mit Diphenylamin und konzentrierter Schwefelsäure ergibt das Nitrit die typische Reaktion, mit

Ammoniak behandelt bildet sich das Amidin vom Schmelzp. 115° zurück.[1])

Das Amidinacetat bildet gleichfalls farblose Prismen.

Pikrat,

$$C_6H_5C\begin{matrix}NH\\ NHC_6H_4Cl\end{matrix}, C_6H_2(NO_2)_3OH.$$

Es entsteht sofort beim Vermischen der verdünnten Essigsäurelösung der beiden Komponenten als gelbe kristallinische Fällung oder beim Stehenlassen derselben in möglichst konzentrierter Eisessiglösung als derbe braungelbe Kristalle. Aus heißer gesättigter alkoholischer Solution kristallisiert, erscheinen braungelbe derbe Prismen vom Schmelzp. 183°.

0,2205 g angewandte Substanz ergaben bei 16° und 738 mm Druck 30 ccm N.

	Berechnet für $C_{19}H_{14}N_5ClO_7$:	Gefunden:
N	15,23	15,39 %.

Golddoppelsalz,

$$\left(C_6H_5C\begin{matrix}NH\\ NHC_6H_4Cl\end{matrix}\right)HClAuCl_3.$$

Zur Darstellung desselben füge man die Solution des Benzenyl-p-chlorphenylamidins in wenig Eisessig zu einer heißen Mischung von Goldchlorid und Salzsäure. Die Golddoppelverbindung scheidet sich in gelben Nädelchen vom Schmelzp. 179° bis 180° aus.

0,1240 g angewandte Substanz ergaben 0,0429 g Au.

	Berechnet für $C_{13}H_{12}Cl_5N_2Au$:	Gefunden:
Au	34,51	34,59 %.

Platindoppelsalz,

$$\left(C_6H_5C\begin{matrix}NH\\ NHC_6H_4ClHCl\end{matrix}\right)_2PtCl_4.$$

Wurde ebenso gewonnen wie das Goldsalz. Es bildet braune Nädelchen. Es schmilzt bei 212° unter starker Zersetzung.

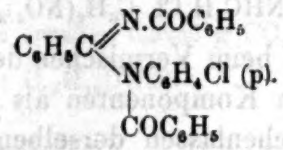
---

[1]) Über Nitrite und Nitrosoderivate einiger Amidine siehe Lossen, Ber. 1888, S. 1251 u. s. w., Bernthsen, Ann. Chem. 192, 18.

I. 0,2026 g angewandte Substanz ergaben 0,0445 g Pt.
II. 0,1163 g angewandte Substanz ergaben 0,0257 g Pt.

	Berechnet für $C_{26}H_{24}N_4Cl_8Pt$:	Gefunden: I.	II.
Pt	22,32	21,96	22,09 %.

Benzenyldibenzoylchlorphenylamidin,



Betreffs der Konstitution des nach den verschiedenen Weisen erzeugten Benzenylchlorphenylamidins liegen zwei Möglichkeiten vor, entweder ist ihm die Formel eines Diimides oder diejenige eines Amid-Imides zuzusprechen.[1]) Das Ergebnis der Acidylierung spricht für die erste Annahme, da sich Diacidylderivate bilden.

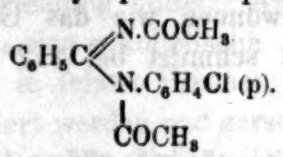
Zur Erlangung des Dibenzoylproduktes wird das Amidin in Pyridin gelöst und Benzoylchlorid in geringem Überschuß zugegeben. Es tritt ziemlich kräftige Erwärmung ein, die jedoch nicht unterdrückt wird, und nach halbstündigem Stehen wird der Ansatz in viel kaltes, mit etwas Salzsäure versetztes Wasser gegossen. Die bald fester werdende Ausscheidung wird mit Alkohol gewaschen und aus heißem absoluten Alkohol gereinigt. Die Dibenzoylverbindung ist darin ziemlich schwer löslich. Sie bildet farblose kleine Prismen vom Schmelzp. 169°.

0,2203 g angewandte Subst. ergaben 0,5942 g CO_2 u. 0,0884 g H_2O.

	Berechnet für $C_{27}H_{19}O_2N_2Cl$:	Gefunden:
C	73,88	73,55 %
H	4,33	4,45 „.

Die Analyse stimmt also auf die Zusammensetzung des Biderivates, die Monobenzoylverbindung würde einen Prozentsatz von 71,7% C und 4,48% H aufweisen.

Benzenyldiacetyl-p-chlorphenylamidin,



[1]) Siehe hierzu Bernthsen, Ann. Chem. 192, 43—45.

Das Amidin wird mit Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbade erhitzt, die Umsetzung tritt rasch ein und nach einer halbstündigen Einwirkung des Anhydrids verjagt man den Überschuß desselben durch wiederholtes Eindampfen mit absolutem Alkohol. Die Reinigung erfolgt am besten durch Trocknen auf dem Tonteller und nachfolgendes Umkristallisieren aus heißem, ziemlich stark verdünntem, Alkohol, wobei Zusatz von Tierkohle gute Dienste leistet. Man erhält weiße Prismen, die häufig federartig aggregiert sind. Schmelzp. 170°.

Nach dem Analysenergebnis liegt auch hier ein Diacetylderivat vor.

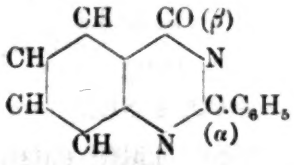
0,1538 g angewandte Substanz ergaben bei 14° und 740 mm Druck 12,5 ccm N.

Berechnet für $C_{17}H_{15}N_2O_2Cl$:	Gefunden:
N = 8,90	9,25 %.

Die Monoacetylverbindung würde 10,27 % N beanspruchen

Einwirkung von Isatosäure auf das Amidin.

α-Phenyl-β-keto-dihydrochinazolin,



Nachdem, wie im vorhergehenden ausgeführt, die leichte Einwirkung der Säureanhydride auf das Amidin konstatiert war, wurde versucht, die Isatosäure zur Reaktion zu bringen. Dieses Säureanhydrid bildet mit Ammoniak leicht das o-Amidobenzamid, deshalb konnte man hier die begründete Hoffnung hegen, daß auch das Amidin in ähnlicher Weise sich umsetzen würde. Tatsächlich reagiert auch Isatosäure glatt mit dem Benzenylchlorphenylamidin, aber derart, daß das intermediär entstandene Acidylprodukt unter Abspaltung von Chloranilin in ein Chinazolin übergeht. Beide Komponenten werden, gut gemischt, im Ölbade langsam bis auf 190° erhitzt. Unter gleichmäßiger CO_2-Entwicklung geht die Reaktion von statten, die Entbindung von Chloranilin ist deutlich zu verfolgen. Ammoniak entweicht nur unbedeutend, namentlich gegen Ende der Reaktion. Die anfangs flüssig gewordene Masse erstarrt

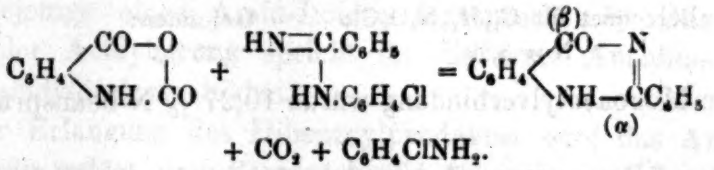
nach und nach unter Bildung des hochschmelzenden Chinazolins. Man nimmt dann den Kristallkuchen mit kochendem absoluten Alkohol auf und reinigt am besten durch Verwendung von Tierkohle. Es resultieren feine, weiße Nadeln vom Schmelzp. 233°—234°. Die Ausbeute ist gut.

0,1019 g Substanz ergaben bei 16° und 750 mm Druck 11,5 ccm N.

Berechnet für $C_{14}H_{10}ON_2$:	Gefunden:
N = 12,6	12,88 %.

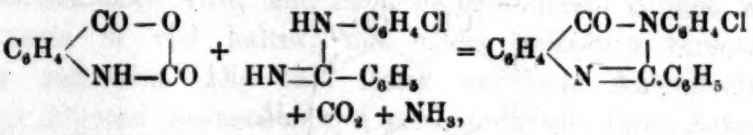
Die Substanz ist chlorfrei. Sie löst sich in Alkalien und Säuren. Sie ist das α-Phenyl-β-keto-dihydrochinazolin, welches aus Benzoyl-o-amidobenzamid durch Erhitzen gewonnen worden ist.[1])

Die Umsetzung ist demnach folgendermaßen verlaufen:



$$+ CO_2 + C_6H_4ClNH_2.$$

Dagegen wurde ein α-Phenyl-n-Chlorphenylketodihydrochinazolin, welches nach der Gleichung



$$+ CO_2 + NH_3,$$

sehr wohl neben dem ersten hätte entstehen können, nicht aufgefunden.

Die Chinazoline sind zuerst von Weddige aus Acidylderivaten des o-Amidobenzamides gewonnen worden, der den Repräsentanten dieses sechsgliedrigen Ringes auch den Namen „Chinazoline“ gegeben hat.[2])

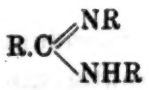
Zu gleichen Produkten gelangt man durch Erhitzen von Acidylderivaten des Anthranilsäureesters mit Ammoniak und primären Aminen. Aus Anthranilsäure kann man mit Fettsäureamiden gleichfalls Ketochinazoline erzeugen, doch ist die Umsetzungsfähigkeit der Säureamide sehr beschränkt und aromatische Amide verhalten sich ganz indifferent.[3])

[1]) Körner, dies. Journ. [2] 36, 157.

[2]) Weddige, dies. Journ. [2] 31, 124; 36, 141; Weddige und Körner, das. 36, 155; Weddige u. Knape, das. 43, 209.

[3]) von Niementowski, dies. Journ. [2] 51, 564.

Die Verwendung von Amidinen einerseits und der Isatosäure anderseits würde also einen neuen gangbaren Weg zur Synthese von Chinazolinen bedeuten. Es bleibt dabei die Möglichkeit offen, ob nicht die Benutzung von disubstituierten Amidinen der Formel



zu n-alkylierten Chinazolinen führt.

Aber nicht allein die Isatosäure reagiert mit dem Amidin unter Chinazolinringschluß, es vermag dies auch die freie Anthranilsäure zu tun und zwar in ganz befriedigender Ausbeute, während nach v. Niementowski die Anthranilsäure mit Benzamid kein Umsetzungsprodukt ergibt.

Es soll gleich hier eingeflochten werden, daß die freie o-Amidobenzoesäure mit Thioamiden auch der aromatischen Reihe in einer Weise zu Chinazolinen zusammentritt, die nichts zu wünschen übrig läßt.

Anthranilsäure und Benzenyl-p-chlorphenylamidin. α-Phenyl-β-keto-dihydrochinazolin.

Eine Mischung von freier Anthranilsäure und Amidin wird im Ölbad langsam auf 160° erhitzt. Von 110° an beginnt der Ansatz zu schmelzen und es entweicht mit steigender Temperatur etwas Ammoniak, zugleich ist Abspaltung von Chloranilin bemerkbar. Nach einiger Zeit beginnt wieder ein Erstarren der Masse.

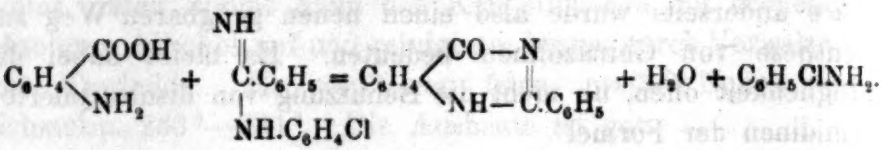
Die dunkelgefärbte Schmelze wird mit heißem Alkohol aufgenommen, worauf beim Abkühlen der Lösung sich eine Kristallmenge ausscheidet, die sich durch verdünnte Natronlauge in 2 Teile zerlegen läßt. Der darin unlösliche Teil erweist sich nach seiner Reinigung aus 50%iger Essigsäure nach Schmelzpunkt, Aussehen und Analyse als Benzchloranilid.

0,1181 g Substanz ergaben bei 16° und 753 mm Druck 6,6 ccm N.

Berechnet für $C_{13}H_{10}ONCl$:	Gefunden:
N = 6,1	6,5 %.

Der von der Natronlauge aufgenommene Körper wird mit verdünnter Essigsäure ausgefällt, verdünnte Mineralsäure löst den Niederschlag wieder auf.

Derselbe ist das Ketochinazolin:



Aus Alkohol unter Verwendung von Tierkohle umkristallisiert, erhält man die charakteristisch weichen feinen Prismen vom Schmelzp. 233°—234°. Analyse:

0,1083 g Substanz ergaben bei 16° und 750 mm Druck 12,0 ccm N.

Berechnet für $C_{14}H_{10}ON_2$:	Gefunden:
N = 12,6	12,74 %.

Das Chinazolinderivat bildet ein in Form ziegelroter Nadeln schön kristallisierendes Platindoppelsalz.

Natriumkarbonat löst weder in der Kälte noch in der Wärme, dagegen leicht Natronlauge; aus dieser Lösung vorsichtig ausgefällt, wird das Chinazolin in Form des feinen, noch suspendierten, Niederschlags von verdünnter überschüssiger Mineralsäure sofort wieder gelöst, es hat also ausgeprägt sauren wie basischen Charakter. In kristallinischer Form wird es dagegen von der Säure schwerer aufgenommen und in derber Kristallform von konzentrierter, auch kochender, Salzsäure fast gar nicht in Lösung gebracht, da sich ein schwer lösliches Hydrochlorat bildet. Durch diese Umstände irre geführt, beschreibt Körner das Ketochinazolin als kaum basisch. Das salzsaure Salz läßt sich aus heißer Solution jedoch in sehr gut ausgebildeten wasserhellen Platten erhalten.

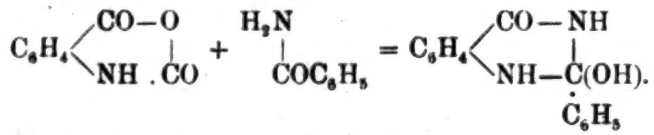
α-Phenyl-β-keto-dihydrochinazolin aus Anthranilsäure und Thiobenzamid.

Beide Ausgangsmaterialien werden wieder im Ölbade langsam bis 190° erhitzt, es entweicht dabei reichlich Schwefelwasserstoff aus der verflüssigten Masse, die nach kurzer Zeit wieder erstarrt, denn die Umsetzung geht ziemlich rasch von statten. Der Ansatz zeigt keine Verschmierung und ergibt das Chinazolin in bester Ausbeute in Form der weichen weißen Nädelchen vom Schmelzp. 233°—234°.

0,1151 g Substanz ergaben 0,3180 g CO_2 und 0,0482 g H_2O.
0,1121 g Substanz ergaben bei 16° und 758 mm Druck 12,2 ccm N.

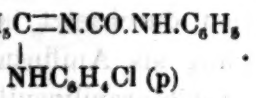
	Berechnet für $C_{14}H_{10}ON_2$:	Gefunden:
C	75,67	75,35 %
H	4,50	4,65 „
N	12,6	12,65 „.

Während die Isatosäure mit dem vorliegenden Amidin und, aller Voraussicht nach, mit analogen Amidinen ebenfalls glatt zu den entsprechenden Ketochinazolinen zusammentritt, ergibt sie dagegen mit Säureamiden oder auch Thioamiden erhitzt andere Umsetzungsprodukte in guter Ausbeute, die vielleicht Abkömmlinge eines Diketotetrahydrochinazolins sind, die sich nach folgender Gleichung bilden könnten:



Über die in den letzten Kapiteln berührten Verhältnisse wird gelegentlich ausführlicher berichtet werden.

Phenylharnstoffderivat des Benzenyl-p-chlorphenylamidins,



Versetzt man eine ätherische Lösung des Amidins mit der berechneten Menge Phenylisocyanat, so fällt alsbald oder nach kurzem Anwärmen ein weißer, körniger Niederschlag zu Boden, der durch seine Schwerlöslichkeit in Alkohol ausgezeichnet ist. Nachdem derselbe zur ersten Reinigung wiederholt mit wenig Alkohol ausgekocht worden ist, empfiehlt es sich, denselben in viel kochendem Alkohol oder in einer geeigneten Mischung von Alkohol und Eisessig zu lösen. Beim Abkühlen dieser Lösungen erhält man glänzende weiße Nädelchen vom Schmelzp. 201°. In kochendem Eisessig ist der Harnstoff verhältnismäßig leicht löslich.

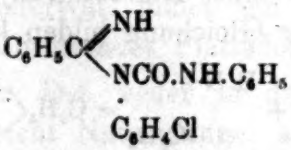
0,1384 g Substanz ergaben bei 15° und 740 mm Druck 15,2 ccm N.

Berechnet für $C_{20}H_{16}N_3OCl$:	Gefunden:
N = 12,02	12,51 %.

Betreffs der Konstitution des Harnstoffes können zwei Annahmen gemacht werden: bei der Addition des Phenylisocyanats kann dieses an den Ammoniak- oder an den Chloranilinrest treten, zwei Moleküle Phenylisocyanat werden dagegen nicht addiert, was an sich nicht außerhalb der Möglichkeit liegt, da das Amidin, wie erwähnt, Diacidylderivate bildet. Der entstehende Harnstoff ist einheitlicher Natur, die fragliche Konstitution des Körpers konnte demnach nur der Formel

1.

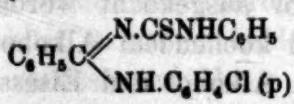
oder

2. 

entsprechen.

Wird das erhaltene Harnstoffderivat mit 1 Mol. verdünnter Schwefelsäure im Einschlußrohr für einige Stunden bei 120°—130° erhitzt, so enthält das Rohr nach dem Abkühlen freie Kohlensäure. Die Flüssigkeit enthält freies und an Schwefelsäure gebundenes Ammoniak; außerdem ist vorhanden eine gewisse Menge etwas verharzter organischer Substanz, die mit Kristallen durchsetzt ist. Dieselben erweisen sich bei der Untersuchung als Anilinsulfat und als Benzoyl-p-chloranilid, wogegen p-Chloranilinsulfat nicht zugegen ist. Dieser Befund läßt die Annahme als gerechtfertigt erscheinen, die Zusammensetzung des vorliegenden Körpers, wie eingangs erwähnt, zu formulieren.

Phenylthioharnstoffderivat,



Das Additionsprodukt von Phenylsenföl und dem Amidin bildet sich bei einigem Stehen der Komponenten oder rascher beim Erhitzen derselben auf dem Wasserbade, wobei der Ansatz direkt zum Umsetzungsprodukt erstarrt. Die Reinigung erfolgt entweder durch wiederholtes Umkristallisieren aus heißem Alkohol oder kochendem Benzol. Es fällt schwer, den Körper

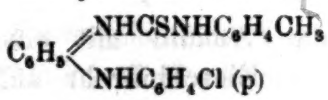
vollkommen chemisch rein zu gewinnen, es scheint, als ob während des Erhitzens im Lösungsmittel immer von neuem Zersetzungsprodukte entstehen. Die Unexaktheit des Schmelzpunktes und der Analysen sind auf diesen Umstand zurückzuführen.

Das Thioharnstoffderivat kristallisiert in Form weißer Prismen vom Schmelzp. 148°—151°. Es ist leicht löslich in kochendem Alkohol und Benzol, schwer in heißem Ligroïn.

0,1461 g Substanz ergaben 0,3542 g CO_2 und 0,065 g H_2O.
0,0975 g Substanz ergaben bei 15° und 756 mm Druck 9,2 ccm N.
0,1182 g Substanz ergaben bei 15° und 740 mm Druck 12,6 ccm N.

	Berechnet für $C_{20}H_{16}N_3SCl$:	Gefunden: I.	II.
C	65,75	66,12	—
H	4,4	4,18	—
N	11,5	11,1	12,13 %

o-Tolylsenföl-Derivat,

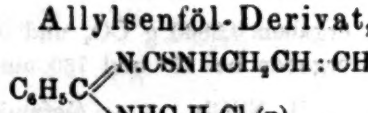


Das Produkt bildet schöne Nadeln vom Schmelzp. 143°.

0,1525 g Substanz ergaben 0,1000 g $BaSO_4$.
0,1371 g Substanz ergaben bei 15° und 740 mm Druck 13,8 ccm N.

	Berechnet für $C_{21}H_{18}N_3ClS$:	Gefunden:
S	8,48	8,98 %
N	11,07	11,46 „

Allylsenföl-Derivat,

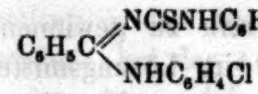


Es wurde in derselben Weise dargestellt, wie die vorher besprochenen Analogen. Es resultiert aus Alkohol in silberglänzenden Nädelchen vom Schmelzp. 169°—171°.

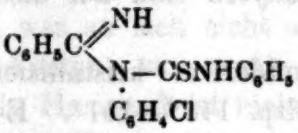
0,0777 g Substanz ergaben bei 740 mm Druck und 15° 9 ccm N.

	Berechnet für $C_{17}H_{16}N_3ClS$:	Gefunden:
N	12,75	13,19 %.

Die Theorie läßt zwei Möglichkeiten der Addition der Senföle an das Amidin zu: man kann entweder einen Phenylsulfharnstoff von der Formel

1. 

oder ein Derivat des Thiocarbanilids, nämlich

2. 

erwarten.

Nach dem Additionsverlauf von Phenylisocyanat an das Amidin wird a priori für die Thioderivate die Formel 1 bevorzugt werden müssen. Eine Spaltung des Phenylthioharnstoffkörpers durch Einschluß mit Alkalien oder mit Säuren ergab nur einen totalen Zerfall desselben, aber kein faßbares Zwischenprodukt. Einen Hinweis auf die fraglichen Verhältnisse zeitigte folgender Versuch.

Einwirkung von CS_2 auf das Amidin.

Erhitzt man das Amidin mit einem Überschuß von Schwefelkohlenstoff im Einschlußrohr auf 180° für mehrere Stunden, so erhält man nach dem Verdunsten des überschüssigen Schwefelkohlenstoffs eine Kristallmasse, die sich durch Behandlung mit Alkohol in zwei Bestandteile trennen läßt. Der vom heißen Lösungsmittel aufgenommene Teil kristallisiert nach wiederholter Reinigung als kleine gelbliche Nädelchen vom Schmelzp. 146°—147°. Die Analyse ergab Werte, die auf ein Thiobenzchloranilid stimmten:

0,1679 g Substanz ergaben 0,3860 g CO_2 und 0,0709 g H_2O.
0,1599 g Substanz ergaben bei 15° und 760 mm Druck 8,5 ccm N.

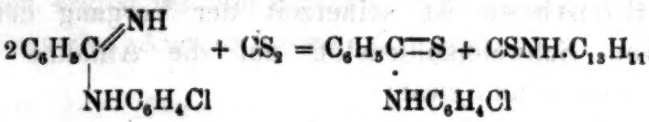
	Berechnet für $C_{13}H_{10}NSCl$:	Gefunden:
C	63,16	62,7 %
H	4,05	4,69 „
N	5,66	6,22 „.

Nach der Analyse und dem ganzen Verhalten des Körpers ist kein Zweifel, daß

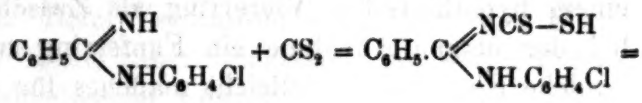
Thiobenzchloranilid

vorliegt.

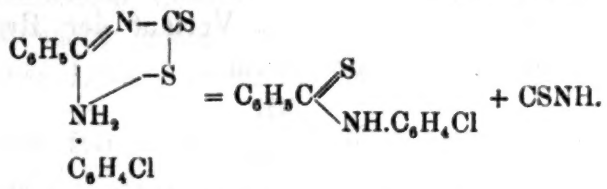
Der in Alkohol schwer lösliche Teil des Ansatzes erwies sich als rhodanwasserstoffsaures Amidin. Der Ansatz war rücksichtlich seiner Endprodukte in folgender Weise verlaufen:



In Wirklichkeit ist der Vorgang wohl nicht so einfach, sondern verläuft unter Einschaltung mehrerer Zwischenphasen vielleicht in folgender hypothetischer Formulierung.

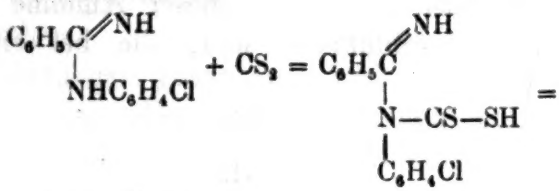


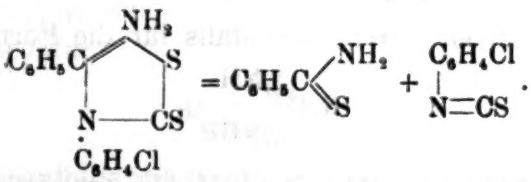
I.



Würde der Schwefelkohlenstoff nicht am Ammoniak-, sondern am Chloranilinrest eingreifen, so würde die Formulierung folgendes ergeben:

II.

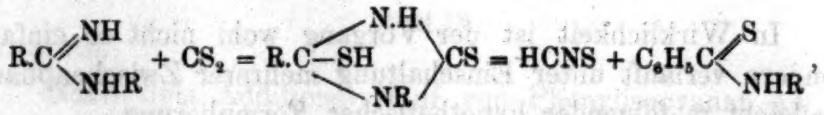




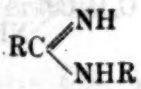
Das hiernach entstehende Chlorphenylsenföl würde sich mit noch vorhandenem Amidin zu einem Thioharnstoffderivat vereinigen müssen, welches prozentisch eine ganz andere Zusammensetzung besitzt als das Thiobenzchloranilid; es kann demnach gemäß dem Analysenbefunde nicht vorliegen. Da auch kein Thiobenzamid im Reaktionsansatz zugegen ist, sondern, wie nachgewiesen, neben Thiobenzchloranilid nur rhodanwasserstoffsaures Amidin, so greift der Schwefelkohlenstoff gemäß der Formel I am Ammoniakrest ein. Diese Ent-

wicklung der Verhältnisse spricht mit aller Deutlichkeit dafür, daß auch die Senföle sich in der angenommenen Weise an den Ammoniakrest der Amidine anlagern.

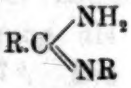
Von Bernthsen ist seinerzeit der Vorgang der Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf die Amidine anders formuliert worden und zwar:



also mit einem hypothetischen Viererring als Zwischenphase, während bei der obigen Annahme ein Fünferring zu grunde gelegt ist, welche Spekulation vielleicht manches für sich hat. Bernthsen abstrahiert aus dem Verlauf der Reaktion die Diimidnatur der Amidine der Form



und wohl mit Recht. Die wesentlichste Stütze für diese letztere Anschauung liegt in der Tatsache, daß diese Amidine Diacidylderivate liefern, auch spricht der Umstand, daß trotz der ausgeprägt basischen Natur dieser Amidine einige Umsetzungen nicht durchführbar sind, die bei einer Aminoverbindung



sicher zu erwarten wären, gleichfalls für die Formulierung als

Versuch der Einwirkung von Cyansäure.

Löst man salzsaures Benzenylamidin-p-chlorphenylamidin in Wasser und setzt eine Lösung von cyansaurem Kali hinzu, so fällt sofort freies Amidin aus, zur Bildung eines Harnstoffes kommt es jedoch nicht. Auch beim Lösen des Amidins in Eisessig und Zugabe von Kaliumcyanat in pulverisiertem Zustande, sodaß die Cyansäure langsam in Freiheit gesetzt wird — welche Methode häufig ganz gute Dienste leistet — verläuft der Versuch resultatlos.

Versuch der Einwirkung von Kohlensäureäther.

Löst man das Amidin in überschüssigem Kohlensäureäther und erhitzt bis zum Kochen, so erhält man trotz längerer Einwirkung das Amidin unverändert zurück.

Versuch der Einwirkung von Chlorkohlenoxyd auf das Amidin.

Beim Einleiten von $COCl_2$ in eine ätherische Lösung des Amidins fällt alsbald ein Krystallbrei von salzsaurem Amidin zu Boden. Beim Verdunsten des ätherischen Filtrats hinterbleibt ein öliger, zäher Rückstand, den durch Behandlung mit den verschiedensten Lösungsmitteln in einen festen Körper überzuführen nicht gelang. Die Durchführung des Ansatzes in benzolischer Lösung ergab das gleiche Resultat.[1])

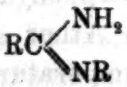
Versuch der Einwirkung von Äthoxymethylenanilin.

Das Äthoxymethylenanilin $C_6H_5N{=}CH(OC_2H_5)$ betätigt gegenüber primären Aminen eine ausgesprochene Umsetzungsfähigkeit, es läßt dabei nach der Gleichung

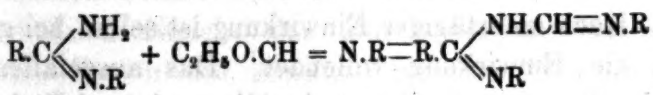
$$R.NH_2 + RN{=}CH(OC_2H_5) = RNH.CH{=}NR + C_2H_5OH$$

Amidine entstehen.

Iminoverbindungen gehen nach meiner Erfahrung im allgemeinen eine entsprechende Reaktion nicht ein, sodaß das Äthoxymethylenanilin zum Nachweis des Vorhandenseins einer Amio- oder Iminogruppe benutzt werden kann. Mit einem Amidin der Struktur

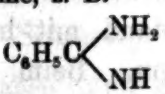


müßte man demzufolge die Synthese eines Diamidins nach der Formel



erwarten dürfen.

[1]) Unsubstituierte Amidine, z. B.



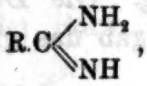
gaben mit $COCl_2$ Oxykyanidine, Ber. 25, 1424.

Erhitzt man das Amidin in benzolischer Lösung mit Äthoxymethylenanilin, so erzielt man keine Umsetzung, selbst beim Siedepunkt der Mischung beider Komponenten wird eine solche nicht herbeigeführt, nur unverändertes Amidin wird zurückgewonnen.

Gleichfalls resultatlos verliefen die Versuche der Addition von Diphenyldicarbondiimid und Cyanamid.

Diese Indifferenz des Amidins gegen diese verschiedenen Reagentien läßt im Verein mit den oben dargelegten Gründen die Annahme der Iminonatur des Amidins als gesichert erscheinen.

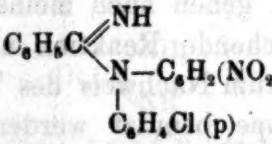
Vorauszusehen ist dagegen, daß die oben genannten verschiedenen Mittel sich mit Amidinen der Struktur



demnach auch mit Hydrazidinen und Amidoximen additionell vereinigen werden, Versuche über diese Frage stehen aber noch aus.

Einwirkung von Pikrylchlorid auf das Amidin.

Benzenyl-p-Chlorphenyltrinitrophenylamidin,



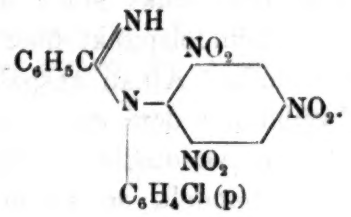
2 Mol. des Benzenylchlorphenylamidins und 1 Mol. Pikrylchlorid werden für sich in Äther gelöst, die Lösungen vermischt und bei Zimmertemperatur verschlossen stehen gelassen. Bald zeigt sich eine Trübung, die sich zu einem flockigen, aber kristallinischen Absatz von salzsaurem Amidin ausbildet. Nach mehrtägiger Einwirkung ist selbst bei größeren Ansätzen die Einwirkung vollendet. Das ausgefallene salzsaure Salz des ursprünglichen Amidins wird abfiltriert, mit Äther gut ausgewaschen und das ätherische Filtrat bei gewöhnlicher Temperatur verdunstet, worauf der halb harzige, halb kristallinische Rückstand mit heißem absoluten Alkohol aufgenommen werden kann. Beim Abkühlen scheiden sich gelbe, kurze, glänzende Prismen aus, die zur Reinigung wieder-

holt aus Alkohol umkristallisiert werden müssen. Das Derivat schmilzt bei 171° unter Zersetzung, unter den Zersetzungsgasen befindet sich Ammoniak.

0,1178 g Substanz ergaben bei 15° und 754 mm Druck 16,2 ccm N.
0,1338 g Substanz ergaben 0,2541 g CO_2 und 0,0400 g H_2O.

	Berechnet für $C_{19}H_{12}O_6N_5Cl$:	Gefunden:
C	51,7	51,77 %
H	2,72	3,32 „
N	15,87	15,98 „.

Demnach liegt ein Derivat der erwarteten Zusammensetzung vor. Zur Entscheidung der Frage, ob das Pikrylchlorid am Chlorphenylamin- oder am Ammoniakrest eingegriffen hatte, wurde der Körper mit Natronlauge gekocht, es wird dabei Ammoniak frei, die strukturelle Zusammensetzung des neuen Amidins wäre demzufolge zu formulieren als:



p-Chlorphenyltrinitrophenylamin,

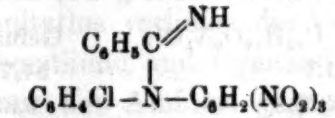
$$C_6H_4ClNH - C_6H_2(NO_2)_3.$$

Beim successiven Abbau des eben besprochenen Amidins sollte das Diphenylamin $C_6H_4Cl - NH - C_6H_2(NO_2)_3$ erhalten werden können. Dasselbe ist bisher noch unbekannt. Es läßt sich äußerst leicht aus Pikrylchlorid und p-Chloranilin gewinnen, wenn man die alkoholischen Lösungen der beiden vermischt. Die Reaktion setzt sofort unter Abscheidung des Amins in Form rötlicher Nadeln ein. Zur Vollendung der Umsetzung ist kurzes Sieden des Ansatzes geboten. Die Ausbeute ist sehr hochprozentig, das mitentstandene salzsaure Salz des Chloranilins bleibt in der alkoholischen Mutterlauge. Durch Umkristallisieren aus viel heißem Alkohol erhält man leuchtend ziegelrote Prismen vom Schmelzp. 170°.

0,1390 g Substanz ergaben 0,2160 g CO_2 und 0,0277 g H_2O.
0,1148 g Substanz ergaben bei 14° und 749 mm Druck 16,5 ccm N.

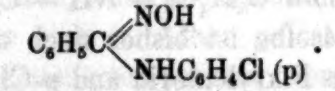
	Berechnet für $C_{12}H_7N_4O_6Cl$:	Gefunden:
C	42,60	42,38 %
H	2,07	2,21 „
N	16,57	16,67 „.

Beim Erhitzen des Amidins



mit Wasser im Einschlußrohr bei 140° erhält man neben Stickoxyd, welches beim Öffnen des Rohres in nitrose Dämpfe übergeht, einen gelben Körper, der in Alkohol sehr schwer löslich ist und einen hohen Schmelzpunkt, über 230°, besitzt, der also das eben beschriebene Diphenylamin $C_6H_4Cl - NH - C_6H_2(NO_2)_3$ nicht sein kann. Auch beim Einschluß mit verdünnter Salzsäure auf 140° wird das Amidin nur partiell abgebaut, das Zersetzungsprodukt stellt auch hierbei einen gelben Körper vor vom Schmelzpunkt über 230°. Er enthält noch einen durch Kochen mit Alkali abspaltbaren Ammoniakrest und ist ohne Zweifel mit dem ersten identisch. Werden das Diphenylamin und das Amidinderivat für sich bei höherer Temperatur (bei 200°) behandelt, so werden beide wider Erwarten nicht in dasselbe Endprodukt verwandelt. Diese Verhältnisse bieten einiges Interesse dar und werden zum Gegenstand einer näheren Untersuchung gemacht werden.

Benzenyl-p-chlorphenyloxamidin,



Zur Darstellung des Körpers trägt man am besten in eine kochend heiße wässerige Lösung von salzsaurem Hydroxylamin das Amidin in kleinen Portionen unter gutem Umrühren ein. Das Amidin geht in Lösung und im Verlaufe längerer Zeit scheidet sich das Amidoxim in Prismen aus. Von Zeit zu Zeit filtriere man die Ausscheidung ab. Dieselbe ergibt bei der Kristallisation aus heißem Alkohol durchsichtige, schön ausgebildete Prismen vom Schmelzp. 173°—174°, die jedoch ziemlich rasch verwittern, undurchsichtig und weiß werden. Sie enthalten Kristallalkohol. Eine pulverisierte, an der Luft

3 Stunden lang getrocknete Probe enthielt nur noch Spuren von Alkohol.

0,6083 g Substanz ergaben eine Gewichtsabnahme von 0,0020 g oder von 0,32 %.

Dagegen ließ eine zweite Portion in größeren Kristallen, die nur 15 Minuten auf dem Tonteller getrocknet war, beim nachfolgenden Erhitzen auf 100° den Verlust eines Moleküls Kristallalkohol erkennen.

1,1626 g Substanz zeigten eine Gewichtsabnahme von 0,1900 g.

Berechnet für	Gefunden:
$C_6H_5C\begin{cases}NOH\\NHC_6H_4Cl,\ C_2H_5OH\end{cases}$:	
C_2H_6O = 15,72	16,3 %.

Der Schmelzpunkt des alkoholfreien Amidoxims liegt bei 183°—184°.

0,2308 g Substanz ergaben 0,5375 g CO_2 und 0,0975 g H_2O.
0,1495 g Substanz ergaben bei 15° und 742 mm Druck 15,4 ccm N.

	Berechnet für $C_{13}H_{11}N_2OCl$:	Gefunden:
C	63,24	63,51 %
H	4,46	4,69 „
N	11,35	11,77 „.

Sowohl das schwefelsaure, wie das salzsaure Salz des Amidoxims sind in heißem Wasser leicht löslich, beim Abkühlen der Solution scheiden sich die Salze als Prismen aus.

Das Pikrat bildet sich beim Versetzen einer kalt gesättigten Eisessiglösung von Pikrinsäure mit einer ebensolchen aber angewärmten Lösung des Amidoxims. Beim Reiben der Gefäßwandung mit einem Glasstabe erscheinen stark lichtbrechende, derbe, braune trikline Prismen, die aus wenig heißem Eisessig umkristallisiert werden können. Schmelzp.

0,1134 g Substanz ergaben bei 16° und 738 mm Druck 15,3 ccm N.

	Berechnet für $C_{19}H_{14}N_5O_8Cl$:	Gefunden:
N	14,77	15,17 %.

Während die Einwirkung von Hydroxylaminchlorhydrat auf das Amidin, wenn auch nur unter Erhalt schlechter Ausbeuten, zum Amidoxim führt, auch mit Phenylhydrazinchlorhydrat ein Hydrazidin erzeugt werden kann, ist mit den einfachen primären Aminen der aromatischen Reihe eine Umsetzung

im entsprechenden Sinne nicht zu erzielen. Erhitzt man z. B. eine wässerige Lösung von salzsaurem Anilin mit dem Amidin, so findet nur ein Austausch der Säure statt, das Amidin erweist sich also stärker basisch als das Anilin. Beim höheren Erhitzen dieser Ansätze tritt dann eine Zerlegung des salzsauren Amidins in Chlorammon und Benzchloranilid im Einklang mit den früher angegebenen Zersetzungsverhältnissen ein. Führt man die Versuche in alkoholischer Lösung durch, so ergibt sich ein ganz gleicher Zerfall. Ein solcher Ansatz für mehrere Stunden bei 160° gehalten, zeigte Chlorammonausscheidung und die alkoholische Mutterlauge ergab neben Benzoesäureester, freiem Anilin und Chloranilin eine Salzmasse, die durch fraktionierte Kristallisation aus 50%iger Essigsäure in zwei Bestandteile zerlegt werden konnte, nämlich in Benzanilid und Benzchloranilid.

Analyse des Benzanilids $C_6H_5CONHC_6H_5$:

0,1207 g Substanz ergaben bei 17° und 745 mm Druck 7,6 ccm N.

Berechnet für $C_{13}H_{11}ON$:	Gefunden:
N = 7,1	7,04 %.

Analyse des Benz-p-chloranilids:

0,0983 g Substanz ergaben bei 16° und 756 mm Druck 5,3 ccm N.

Berechnet für $C_{13}H_{10}ONCl$:	Gefunden:
N = 6,06	6,26 %.

Hält man die Reaktionstemperatur tiefer, etwa bei 120°, so stellt sich derselbe Zerfall ein. Das Auftreten von Benzanilid ist wohl nur so zu deuten, daß der entstandene Benzoesäureester auf das vorhandene freie Anilin acidylierend gewirkt hat, aber nicht in dem Sinne, daß dem Zerfall des Amidins die Bildung eines disubstituierten Amidins vorhergegangen ist.

Über die Triazolsynthese wird eine Abhandlung im nächsten Heft dieses Journals weiteres bringen.

Dresden, im April 1903.

Über den Nachweis der Hydratbildung mit Hilfe der Bestimmung der Verteilung zwischen zwei Lösungsmitteln;

von

Wilhelm Vaubel.

Zur Extraktion eines gelösten Körpers mit Hilfe eines anderen Lösungsmittels muß man sich selbstverständlich einer Flüssigkeit bedienen, die den betreffenden Körper reichlicher löst als die Flüssigkeit, in der er sich zuerst gelöst befand. Je nach dem Verhältnis der Löslichkeit muß man, um eine möglichst große Erschöpfung an gelöstem Stoff in dem ersten Lösungsmittel zu bewirken, einmal oder mehrmals extrahieren. Eine absolute Entfernung des betreffenden Körpers aus dem Lösungsmittel, welches ihn weniger reichlich löst, ist theoretisch ebensowenig denkbar, wie die Herstellung eines vollkommen luftleeren Raumes mit Hilfe der Luftpumpe. Dagegen wird sich bei geeigneter Wahl des Extraktionsmittels immerhin praktisch eine hinreichende Erschöpfung bewirken lassen.

Berthelot und Jungfleisch[1]) haben nachgewiesen, daß ein Stoff zwischen zwei flüssigen Lösungsmitteln sich ebenso verteilt, wie im Falle der Absorption eines Gases durch irgend ein Lösungsmittel; in jedem Falle bleibt der Verteilungskoeffizient, d. h. das Verhältnis der Konzentrationen des Stoffes in beiden Phasen konstant. Alsdann haben van't Hoff[2]) und Riecke[3]) auf theoretischem Wege gezeigt, daß dieses unter dem Namen Henry bekannte Gesetz nur in dem Falle anwendbar ist, wenn bei dem Übergang aus einer Phase in die andere das Molekulargewicht des Stoffes konstant bleibt. Ist aber das Molekulargewicht des einen Stoffes in der ersten Phase kleiner als das in der zweiten, so bleibt das Ver-

---

[1]) Berthelot und Jungfleisch, Ann. chim. 4, 26, 400; J. A. Jakowkin, Zeitschr. physik. Ch. 18, 585 (1895).

[2]) J. H. van't Hoff, Zeitschr. physik. Ch. 5, 322 (1888).

[3]) E. Riecke, das. 7, 97 (1890).

hältnis der ersten Potenz der Konzentration von der ersten Phase zu der Konzentration der zweiten konstant. Dieses Gesetz, welches man das potenzierte Henrysche Gesetz nennen kann, wurde von W. Nernst[1]) sowohl theoretisch als auch experimentell bestätigt. Die Formel für dasselbe lautet:

$$\frac{h_1^{\,n}}{h_2} = \text{konstant.}$$

Berthelot und Jungfleisch untersuchten das Verteilungsverhältnis von Brom und Jod zwischen Wasser und Schwefelkohlenstoff, die Verteilung organischer Säuren zwischen Äther und Wasser. Nernst bearbeitete das Verhalten von Essigsäure und Phenol gegen Wasser und Benzol, von Benzoësäure gegen Wasser und Benzol, desgleichen von Salicylsäure. A. A. Jakowkin (a. a. O.) wiederholte die Versuche von Berthelot und Jungfleisch und benützte außer Schwefelkohlenstoff noch $CHBr_3$ und CCl_4.

Im allgemeinen bestätigen diese Versuche die Giltigkeit der obigen Darlegung. Als Beispiel seien die Verhältnisse wiedergegeben, wie sie sich bei der Lösungsverteilung der Bernsteinsäure bei Anwendung von Wasser und Äther als Lösungsmittel ergeben bei 15°. Die angewandte Flüssigkeitsmenge beträgt je 10 ccm.

Wäßrige Lösung	Äther. Lösung	Koëffizient
0,446	0,073	6,6
0,420	0,067	6,3
0,365	0,061	6,0.

Bereits vor ca. 2 Jahren habe ich jedoch feststellen können, daß es augenscheinliche Abweichungen von diesem Gesetze gibt. Ich habe aber diese Ergebnisse im Interesse der vorliegenden Arbeit zu verwerten gedacht und deshalb nichts darüber publiziert. Mittlerweile ist nun die Arbeit von A. Hantzsch und A. Vagt[2]) „Über den Zustand gelöster

[1]) W. Nernst, Zeitschr. physik. Ch. 8, 111 (1891); vergl. auch P. Aulich, 8, 105 (1891); E. A. Klobbie, 24, 615 (1897); F. A. H. Schreinemakers, 25, 543; 26, 237; 27, 95 (1898).

[2]) A. Hantzsch und A. Vagt, Zeischr. physik. Chem. 38, 705 (1901).

Stoffe auf Grund von Verteilungsversuchen" erschienen, in welcher diese Forscher den Nachweis führen, daß bei vielen derartigen Systemen Temperatur und Konzentration eine gewisse Rolle spielen.

Sie stellten fest, daß, wenn das eine Lösungsmittel Wasser oder ein Körper vom Wassertypus ist, wie z. B. Glycerin, die Änderung des Verteilungsverhältnisses mit der Temperatur auf Rechnung des Wassers bezw. des Glycerins zu setzen ist. Dies wurde dadurch erwiesen, daß das Verteilungsverhältnis der gleichen Stoffe zwischen dem zweiten und einem dritten Lösungsmittel, z. B. Luft, in solchen Fällen sich mit der Temperatur nicht änderte. Hantzsch und Vagt glauben, daß da, wo eine Veränderung des Verteilungsverhältnisses hervortritt, dies nur auf der Bildung von Hydraten oder analogen Körpern beruhen könne.

Auch die mit dem Wechsel der Konzentration eintretenden Änderungen des Verteilungsverhältnisses führen dieselben auf derartige Bildungen zurück. So nimmt z. B. die Konzentration von Jod in der Chloroformschicht schneller zu als in einer damit im Gleichgewicht befindlichen Glycerinschicht. Geringer, aber auch bei Berücksichtigung der elektrolytischen Dissociation deutlich, ist die Inkonstanz des Verteilungsverhältnisses von Trimethylamin, Triäthylamin und Pyridin zwischen Wasser und Toluol. Sehr groß ist der Einfluß der Konzentration auf das Verteilungsverhältnis von Eisenrhodanid zwischen Wasser und Äther, was wohl auch zum Teil auf Rechnung der Hydrolyse zu setzen ist.

Weiterhin zeigten Hantzsch und Vagt, daß Zusätze von starken Basen zu Aminen oder Ammoniak einen auffallend großen Einfluß auf die Verdrängung aus der wässerigen Phase bei konstanter Temperatur ausüben.[1]) Diese Wirkung läßt sich durch Zurückdrängung der Dissociation allein nicht erklären. Hantzsch und Vagt glauben, daß den Hydroxylionen eine spezifische, spaltende Wirkung auf die undissociierten Ammoniumhydroxydmoleküle NH_4OH im Gegensatz zu den Hydraten $NH_3.(H_2O)_n$ zukomme. Bemerkt sei noch, daß ana-

[1]) Vgl. hierzu Hantzsch u. Sebaldt, Zeitschr. physik. Chem. 30, 258 (1899); A. Gaus, Zeitschr. anorg. Chem. 25, 236 (1900).

loge spezifische Wirkungen von Zusätzen in anderen Fällen nicht beobachtet wurden.

Die von mir angestellten Versuche betreffen speziell die Feststellung des Verteilungsverhältnisses von Phenolen und Aminen der aromatischen Reihe bei Anwendung von Wasser einerseits und Äther, Benzol, Tetrachlorkohlenstoff andererseits. Die Gehaltsbestimmung wurde in allen Fällen in der wässerigen Lösung vorgenommen, und zwar wurde die Bromierungsmethode angewendet, da es hierbei auschließlich um Körper handelte, welche Brom zu substituieren vermögen.

Bei der Ausführung der analytischen Bestimmung wurde Bromkalium und Salz- oder Schwefelsäure zu der wässerigen Lösung gegeben und so lange von einer titrierten Kaliumbromatlösung zugefügt, bis bleibende Bromreaktion eintrat. Phenol und Anilin nehmen in diesem Falle drei Atome Brom in o- und p-Stellung auf. Jedes andere Phenol oder Amin mit Ausnahme von Hydrochinon und Brenzkatechin bezw. o- und p-Phenylendiamin nehmen soviel Brom auf, als noch freie o- bezw. p-Stellungen vorhanden sind, also m-Kresol drei, p-Toluidin zwei u. s. w. Die oben erwähnten Ausnahmen substituieren unter den vorerwähnten Bedingungen kein Brom, sondern werden oxydiert.

Phenol.

A) Lösungsmittel: Wasser und Benzol.

			Quotient
a)	50 ccm Wasser +	50 ccm Benzol.	
	0,2860 g Phenol	0,7140 g Phenol (nach 15 Minuten)	2,5
	0,2713 g Phenol	0,7297 g Phenol (nach 5 Minuten)	
	0,2790 g Phenol	0,7210 g Phenol (nach 10 Minuten langem Schütteln).	
b)	50 ccm Wasser +	100 ccm Benzol.	
	0,1188 g Phenol	0,8212 g Phenol	4,6
c)	50 ccm Wasser +	150 ccm Benzol	
	0,0893 g Phenol	0,9107 g Phenol	10,2
d)	50 ccm Wasser +	200 ccm Benzol.	
	0,0893 g Phenol	0,9107 g Phenol	10,2

B) Lösungsmittel: Wasser und Tetrachlorkohlenstoff.

a)	50 ccm Wasser +	10 ccm CCl_4.	
	0,8605 g Phenol	0,1285 g Phenol	6,7

			Quotient
b)	50 ccm Wasser + 20 ccm CCl_4.		
	0,7990 g Phenol	0,1900 g Phenol	4,2
c)	50 ccm Wasser + 30 ccm CCl_4.		
	0,7275 g Phenol	0,2615 g Phenol	2,8
d)	50 ccm Wasser + 50 ccm CCl_4.		
	0,6435 g Phenol	0,3455 g Phenol	1,8
e)	50 ccm Wasser + 100 ccm CCl_4.		
	0,4680 g Phenol	0,5210 g Phenol	0,9
	(nach 15 Minuten langem Schütteln)		
	0,4665 g Phenol	0,5225 g Phenol	0,9
	(nach einstündigem Schütteln)		
f)	50 ccm Wasser + 150 ccm CCl_4.		
	0,3645 g Phenol	0,6245 g Phenol	0,59
g)	50 ccm Wasser + 200 ccm CCl_4.		
	0,3240 g Phenol	0,6650 g Phenol	0,49.

Zunächst zeigen die Versuche, daß die Quotienten allmählich konstant werden mit Zunahme der Menge des organischen Lösungsmittels. Die Versuche Aa und Be beweisen durch ihre Resultate, daß die Zeitdauer des Schüttelns keine Rolle spielt bei der Verteilung, sofern nur so lange geschüttelt worden ist, daß die Flüssigkeitsteilchen sich hinreichend berührt hatten. Anscheinend sind hierzu 5—15 Minuten als in allen Fällen genügend anzusehen.

m-Kresol,

$$C_6H_4\begin{matrix}(1)OH\\(3)CH_3\end{matrix}.$$

Lösungsmittel: Wasser und Äther.

			Quotient
a)	200 ccm Wasser + 100 ccm Äther.		
	0,0570 g Kresol	1,0760 g Kresol	18,87 od. 0,053
b)	200 ccm Wasser + 200 ccm Äther.		
	0,0190 g Kresol	1,1144 g Kresol	58,4 od. 0,017

Auch hier zeigt sich ein ähnliches Bild wie beim Phenol.

Anilin, $C_6H_5NH_2$.

A) Lösungsmittel: Wasser und Äther.

			Quotient
a)	50 ccm Wasser + 20 ccm Äther.		
	0,1671 g Anilin	1,0807 g Anilin	6,47

			Quotient
b)	50 ccm Wasser + 0,0835 g Anilin	50 ccm Äther. 1,1643 g Anilin	13,9
c)	50 ccm Wasser + 0,0594 g Anilin	100 ccm Äther. 1,1884 g Anilin	20,0

B) Lösungsmittel: Wasser und Tetrachlorkohlenstoff.

a)	50 ccm Wasser + 0,3358 g Anilin	20 ccm CCl_4. 0,0120 g Anilin	2,7
b)	50 ccm Wasser + 0,2767 g Anilin	50 ccm CCl_4. 0,9711 g Anilin	3,5
c)	50 ccm Wasser + 0,1845 g Anilin	100 ccm CCl_4. 1,0633 g Anilin	5,5

p-Toluidin,

$$C_6H_4 \begin{matrix}(1)\,NH_2\\(4)\,CH_3\end{matrix}.$$

Lösungsmittel: Wasser und Tetrachlorkohlenstoff.

a)	200 ccm Wasser + 0,1406 g Toluidin	100 ccm CCl_4. 0,8594 g Toluidin	6,1
b)	200 ccm Wasser + 0,0666 g Toluidin	200 ccm CCl_4. 0,9334 g Toluidin	14,0.

Um die Annahme zu prüfen, als sei speziell die Hydroxylgruppe der Phenole oder die Amidogruppe der Amine diejenige, welche diese Erscheinung bewirkten, wurde noch das Verhalten des Resorcins untersucht, und erhielt ich hierbei folgende Resultate:

A) Lösungsmittel: Wasser und Äther.

			Quotient
a)	60 ccm Wasser + 0,2014 g Resorcin	30 ccm Äther. 0,9896 g Resorcin	4,70
b)	60 ccm Wasser + 0,2475 g Resorcin	60 ccm Äther. 0,9525 g Resorcin	3,84

B) Lösungsmittel: Wasser und Benzol.

a)	40 ccm Wasser + 0,5873 g Resorcin	40 ccm Benzol. 0,2127 g Resorcin	2,7
b)	40 ccm Wasser + 0,5773 g Resorcin	80 ccm Benzol. 0,2227 g Resorcin	2,6

C) Lösungsmittel: Wasser und Tetrachlorkohlenstoff.

			Quotient
a)	50 ccm Wasser + 0,4885 g Resorcin	50 ccm CCl_4. 0,0115 g Resorcin	1,05
b)	50 ccm Wasser + 0,4880 g Resorcin	100 ccm CCl_4. 0,0120 g Resorcin	1,05
c)	50 ccm Wasser + 0,4880 g Resorcin	150 ccm CCl_4. 0,0120 g Resorcin	1,05.

Wir sehen somit, daß Resorcin sich im allgemeinen normal verhält, daß also die Hydroxylgruppe, deren das Resorcin,

$$C_6H_4\begin{matrix}(1)\,OH\\(3)\,OH\end{matrix},$$

sogar zwei enthält, nicht allein die Abweichungen verursacht.

Die Abweichungen selbst können durch Hydratbildung erklärt werden, wie dies auch von Hantzsch und Vagt für die von ihnen untersuchten Fälle geschehen ist. Um jedoch vollkommen sichere Schlüsse ziehen zu können, ist es notwendig, daß das Material noch sehr stark vermehrt wird.

Umwandlungsvorgänge bei aromatischen Nitrothioharnstoffen;

von

K. Elbs und H. Schlemmer.

Bei Versuchen über die elektrochemische Reduktion aromatischer Nitrothioharnstoffe erhielten wir unerwartete Ergebnisse, zu deren Aufklärung eine Untersuchung über die chemische Beständigkeit der betreffenden Thioharnstoffe nötig wurde. Die Aufarbeitung der Reduktionsprodukte lieferte nämlich stets erhebliche Mengen nichtsubstituierter Thioharnstoffe, als ob bei der Reduktion die Nitrogruppe einfach durch Wasserstoff ersetzt worden wäre. Wir machten diese Beobachtung beim m-Nitrodiphenylthioharnstoff $NO_2^{(3)}.C_6H_4^{(1)}NH.CS.$

NHC_6H_5, bei m-Nitrophenyl-o-Tolylthioharnstoff $NO_2.C_6H_4NH.CS.NHC_6H_4.CH_3$ und beim m-Nitrophenyl-p-Tolylthioharnstoff $NO_2.C_6H_4NH.CS.NHC_6H_4.CH_3$, deren Reduktion neben anderen Produkten Diphenylthioharnstoff, Di-o-Tolylthioharnstoff und Di-p-Tolylthioharnstoff ergab. Die eingehende Untersuchung des chemischen Verhaltens wurde am m-Nitrodiphenylthioharnstoff durchgeführt. Dieser zersetzt sich schon durch Kochen seiner alkoholischen Lösung, und zwar nach zwei Richtungen; er spaltet sich einerseits in Anilin und m-Nitrophenylsenföl, andererseits in m-Nitranilin und Phenylsenföl:

$$NO_2.C_6H_4NH.CS.NHC_6H_5 \begin{cases} NO_2.C_6H_4NCS + C_6H_5NH_2. \\ NO_2.C_6H_4NH_2 + C_6H_5NCS. \end{cases}$$

Durch Addition der Senföle an die Amine entstehen dann neben dem Ausgangsmaterial, dem Nitrodiphenylthioharnstoff, der einfache Diphenylthioharnstoff und der Dinitrodiphenylthioharnstoff.

Kocht man die Lösung des m-Nitrodiphenylthioharnstoffs in Alkohol etwa $^1/_4$ Stunde lang und destilliert dann mit Wasserdampf, so gehen neben Alkohol Phenylsenföl, Nitrophenylsenföl und Anilin über, die teilweise sich wieder zu Thioharnstoffen vereinigen; im Destillierkolben bleibt m-Nitranilin gelöst zurück, während der ungelöste Rückstand zum größten Teil aus m-Dinitrodiphenylthioharnstoff besteht, der durch Verreiben und Auswaschen mit kaltem Alkohol zur Entfernung von beigemengtem Mononitrothioharnstoff und Umkristallisieren aus siedendem Alkohol leicht rein erhalten wird mit allen von Brückner[1]) angegebenen Eigenschaften.

Diese Befunde stehen im besten Einklang mit dem von A. Hugershoff soeben[2]) beschriebenen Verhalten des Phenyl-o-nitro-p-Tolylthioharnstoffs und wir teilen sie in Kürze mit, weil sie einen weiteren Beleg für die Hugershoffschen Darlegungen bilden.

Giessen, 1. Mai 1903, Physikal.-Chemisches Universitätslaboratorium.

---

[1]) Ber. 6, 1103 (1873). [2]) Das. 36, 1138 (1903).

Untersuchungen aus dem organ.-chem. Laboratorium der Technischen Hochschule zu Dresden.

LVIII. Zur Kenntnis der Synthese von Triazolen mittels Natrium und Nitrilen;

von

R. von Walther und E. Krumbiegel.

Während die Umsetzung von Phenylhydrazin, Benzonitril und Natrium sehr befriedigend verläuft, zeigt die Reaktion desselben Hydrazins mit einigen anderen aromatischen Nitrilen, daß in diesen vorhandene Substituenten teilweise einen recht stark hemmenden Einfluß auf den Verlauf des Prozesses ausüben. Gegenüber Benzonitril erweisen sich α- und β-Naphtonitril bedeutend indifferenter und von diesen wieder das erstere in größerem Maße als letzteres. Auch schon die Tolunitrile fallen gegenüber dem Benzonitril beträchtlich ab, doch kommt das p-Tolunitril dem Benzonitril an Umsetzungsfähigkeit noch nahe.[1])

Das folgende Material ergänzt diese früheren Beobachtungen vornehmlich nach der Richtung, daß auch Substitutionen beim Phenylhydrazin einen bemerkenswerten Einfluß auf die Geschwindigkeit des Reaktionsverlaufes und auf die Ausbeuten hervorrufen.

Wenn schon eine bestimmte Gesetzmäßigkeit hierüber aus dem vorliegenden Beobachtungsmaterial zur Zeit noch nicht abgeleitet werden kann, so scheint es doch, daß durch den Eintritt von Methylgruppen, fortschreitend von der o- zur p-Stellung und durch denjenigen von Chlor in umgekehrter Progression das Phenylhydrazin an Kondensationsfähigkeit verliert und daß die Gegenwart einer Nitrogruppe dieselbe vollständig vernichtet. Ferner wurde festgestellt, daß o-Tolunitril im Gegensatz zur p-Verbindung und, noch wesentlich ausgeprägter, die isomeren Chlorbenzonitrile dem Benzonitril an Reaktionsfähigkeit gegenüber Hydrazinen nachstehen, und daß

[1]) S. Abhandlung in der vorigen Nummer dies. Journ.

m-Nitrobenzonitril sich mit Phenylhydrazin nicht mehr oder nur äußerst träge verbindet. Es scheint sonach, daß Nitrogruppen überhaupt und Halogene, sofern sie am Nitrilkern haften, der Triazolkondensation in hohem Maße hinderlich sind.

Bei der Mehrzahl der durchgeführten Ansätze wurde das Auftreten von Nebenprodukten beobachtet, welche sich aus der benzolischen Lösung der Komponenten während der Einwirkung des Natriums als hellfarbiger Schlamm abschieden und zunächst für Cyannatrium gehalten, bei näherer Untersuchung aber als Gemische desselben mit in Wasser schwerlöslichen organischen Substanzen erkannt wurden. Durch Auswaschen der rohen Ausscheidungsprodukte mit kaltem Wasser konnten daraus in allen Fällen aus heißem Benzol umkristallisierbare Körper isoliert werden, welche sich durch Zusammensetzung und Eigenschaften als die den angewandten Nitrilen R.CN entsprechenden Säureamide $R.CO.NH_2$ zu erkennen gaben. Dieses unerwartete Ergebnis mußte um so mehr überraschen, als die gesamten zu den Kondensationen benutzten Substanzen — Hydrazine, Nitrile, Benzol, Natrium — sauerstofffrei waren. Die Entstehung der Säureamide dürfte sonach kaum anders als durch eine auf irgend welche Weise erfolgte Einwirkung von Wasser auf bisher unermittelte primär gebildete sauerstofffreie Reaktionsprodukte zu erklären sein, welche jedoch, da der Zutritt von solchem während der Dauer des Prozesses stets sorgfältigst verhindert wurde und die Ausgangsmaterialien selbst vollkommen wasserfrei waren, nur bei der nachfolgenden Aufarbeitung der schlammigen Substanzen stattgefunden haben könnte. Diese Annahme, daß die ausgeschiedenen Produkte noch nicht die Säureamide selbst, sondern erst unter der Einwirkung von Wasser in dieselben übergehende Substanzen enthielten, schien sich zwar insofern zu bestätigen, als die ersteren eine viel geringere Löslichkeit in trockenem Benzol besaßen als die daraus erhältlichen Amide, konnte aber bisher nicht sicher bewiesen werden, da gleichzeitig mit der Entfernung des Cyannatriums auch stets die vermutliche Umwandlung stattfand. Ein mit einem solchen Niederschlag angestellter Versuch, in der fraglichen primären Verbindung etwa gebundenes Natrium durch Er-

hitzen mit Jodmethyl unter Druck zu eliminieren, lieferte nur eine dunkelfarbige Schmiere, aus welcher analysierbare Produkte nicht isoliert werden konnten.

Neben diesen zweifellos nur von den Nitrilen herrührenden Substanzen wurden in vielen Fällen noch andere und zwar flüssige Nebenprodukte beobachtet, welche nach Beendigung der Reaktion beim Abdestillieren des Benzols als schwerer flüchtig den Triazolen beigemengt blieben, die Kristallisation derselben häufig verzögerten oder hinderten, aber mittels Wasserdampf leicht und rasch übergetrieben werden konnten. Dieselben erwiesen sich in allen Fällen als die den angewandten Hydrazinen zu grunde liegenden Methyl- bezw. Halogenbenzole.

So wurden beispielsweise aus p-Tolylhydrazin und Benzonitril Toluol und Benzamid, aus m-Xylylhydrazin und p-Tolunitril m-Xylol und p-Toluylamid, aus Chlorphenylhydrazin und Chlorbenzonitril Chlorbenzol und Chlorbenzamid erhalten.

Die Mengen dieser Produkte waren in verschiedenen Kombinationsfällen sehr verschieden, aber augenscheinlich immer, soweit sich dies bei der Schwierigkeit der quantitativen Isolierung feststellen ließ, einander entsprechend und im umgekehrten Verhältnis abhängig von der Geschwindigkeit der Triazolbildung, also um so größer, je geringer die Ausbeuten an Triazol ausfielen.

Was nun die Entstehung derselben betrifft, so findet diejenige der augenscheinlich von den Hydrazinen herrührenden Produkte mit Rücksicht auf die lange Dauer der nachfolgend beschriebenen Kondensationsversuche eine einfache Erklärung durch die Zersetzungsreaktion, welcher Phenylhydrazin und in gesteigertem Maße dessen hier in Betracht kommende Kernsubstitutionsprodukte bei andauerndem Erhitzen verfallen und welche durch folgende Gleichung Ausdruck findet[1]):

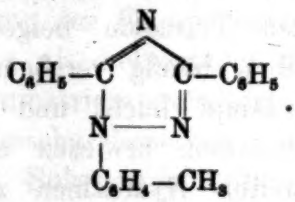
$$2\,R.NH.NH_2 = R.NH_2 + R.H + NH_3 + N_2.$$

Die Amine, welche hiernach neben den Methyl- bezw. Halogenbenzolen entstanden zu denken sind, treten als solche freilich nicht in merklicher Menge in Erscheinung. Indessen ist wohl anzunehmen, daß sie unter dem Einflusse des metalli-

[1]) Dies. Journ. [2] 53, 471.

schen Natriums mit einem Teil der vorhandenen Nitrile sich zu Amidinen vereinigen, welche zu der nie ausbleibenden Schmierenbildung Veranlassung geben.

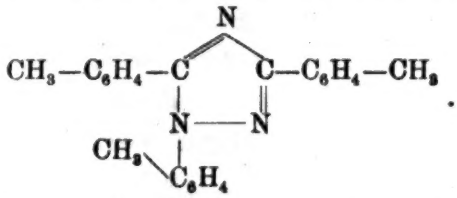
1-o-Tolyl-3,5-diphenyltriazol (?),



In einem Kochkolben wurden 12,2 g ($^1/_{10}$ Mol.) o-Tolylhydrazin (Schmelzp. 56°) und 20,6 g ($^2/_{10}$ Mol.) Benzonitril mit ca. 100 ccm trockenem Benzol aufgenommen, die gelbe Lösung mit einer geringen Menge von unter siedendem Xylol granuliertem, mit Benzol gewaschenem und in ebensolchem aufgeschwemmtem Natrium versetzt und auf dem Wasserbade zum Sieden erhitzt. Um den Zutritt von Luftfeuchtigkeit zu verhindern, wurde dabei das obere Ende des Kühlers mit einem Chlorcalciumrohr verbunden. Die Lösung färbte sich zunächst etwas dunkler, hellte sich aber allmählich unter gleichzeitigem Beginn der Ammoniakentwicklung wieder auf. Sobald die letztere, nach etwa 6 Stunden, nachzulassen begann, wurden durch den Kühler einige Körnchen frisches Natrium mittels Benzol eingespült. Dies wurde wiederholt, bis erneuter Natriumzusatz eine Wiederbelebung der Ammoniakentwicklung nicht mehr bewirkte. Nach dreitägiger Reaktionsdauer — täglich ca. 10 Stunden — war dieselbe beendet. Zur Beseitigung von noch vorhandenem Natriummetall wurde die durch eine geringe Menge eines gelben Ausscheidungsproduktes, welches für Cyannatrium gehalten wurde, getrübte Flüssigkeit noch kurze Zeit mit ca. 1 ccm Alkohol gekocht und darauf das Benzol im Chlorcalciumbade abdestilliert. Der dabei erhaltene Rückstand blieb beim Erkalten ölig und zeigte auch nach dem Waschen mit Wasser und längerem Stehen keine Neigung zum Erstarren. Da er noch merklich nach Benzonitril roch, so wurde er im Kolben mit einem kräftigen Dampfstrom behandelt, wobei noch merkliche Mengen flüchtiger

Produkte übergingen. Nach abermaligem andauernden Stehen wurde er halbfest, ohne jedoch Kristalle abzuscheiden. Auch durch Behandeln mit Lösungsmitteln konnte die Substanz bisher nicht in kristallisierte Form übergeführt werden.

1-o-Tolyl-3,5-di-p-tolyltriazol,



Die Darstellung desselben aus 12,2 g ($^1/_{10}$ Mol.) o-Tolylhydrazin und 23,4 g ($^2/_{10}$ Mol.) p-Tolunitril erfolgte in ähnlicher Weise wie die des vorher beschriebenen Triazols. Die Ammoniakentwicklung verlief dabei anscheinend etwas lebhafter und war bereits nach $2^1/_2$ Tagen beendet. Die Reinigung des Produktes gestaltete sich zufolge seiner ausgezeichneten Kristallisationsfähigkeit sehr einfach. Der beim Abdestillieren des Benzols verbliebene Rückstand erstarrte schon nach kurzer Zeit zu einem gelb gefärbten Kristallkuchen, welcher durch Umkristallisieren aus Alkohol in hellgelbe Nädelchen vom Schmelzp. 137° übergeführt wurde. Dieselben stellten das erwartete Triazol in etwa 90% Ausbeute dar und waren leicht löslich in Benzol, Eisessig und heißem Alkohol, schwer in kaltem Alkohol und Ligroïn. Die Analysen der Substanz ergaben folgende Zahlen:

0,2384 g Substanz lieferten 0,7075 g CO_2 und 0,1343 g H_2O.
0,2514 g Substanz lieferten 27,5 ccm N bei 17° und 755 mm.

	Berechnet für $C_{23}H_{21}N_3$:	Gefunden:
C	81,35	81,0 %
H	6,24	6,3 „
N	12,41	12,6 „.

o-Tolylhydrazin und o-Tolunitril

konnten zu einem faßbaren Triazolkörper nicht vereinigt werden. In der benzolischen Lösung von 12,2 g o-Tolylhydrazin und 23,4 g o-Totunitril bewirkte granuliertes Natrium selbst während anhaltenden Kochens keine merkliche Ammoniakentwickelung. Nach zweitägigem Sieden wurde die

wenig veränderte Flüssigkeit filtriert und mit verdünnter Salzsäure mehrmals ausgeschüttelt, um unverändertes Hydrazin zu entfernen. Sie lieferte alsdann beim Abdestillieren des Benzols einen öligen Rückstand, aus welchem durch Übertreiben mit Wasserdampf und Fraktionieren des übergegangenen Öles 18 g reines o-Tolunitril zurückgewonnen wurden, während als nicht flüchtiger Bestandteil nur eine ganz geringe Menge Harz hinterblieb, welche wohl das erwartete Tri-o-tolyltriazol enthalten mochte — sofern solches überhaupt entstanden war —, aber zu weiterer Verarbeitung wenig einlud.

Um die Menge des unverändert gebliebenen o-Tolylhydrazins annähernd zu ermitteln, wurde ein aliquoter Teil des salzsauren Extraktes der Ansatzlösung nach der Methode von E. v. Meyer mit Jodlösung titriert. Es konnten so etwa 60% des ursprünglich angewandten Hydrazins zurückbestimmt werden. Der Rest von 40% dürfte zu einem beträchtlichen Teile der Zersetzung verfallen sein, da andererseits 75% vom Nitril in reiner Form regenerierbar waren.

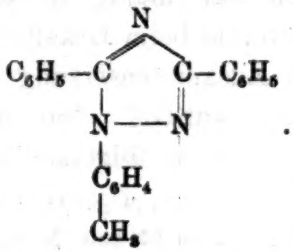
Da sich o-Tolylhydrazin, wie vorher mitgeteilt, sowohl mit Benzonitril als mit p-Tolunitril kondensiert, so kann die Beeinträchtigung der Ringbildung bei Verwendung von o-Tolunitril nur durch die Orthoständigkeit der Methylgruppen zu den bindenden Nitrilkohlenstoffatomen bedingt sein. Es mußte daher auffallen, daß das aus Phenylhydrazin und o-Tolunitril kombinierbare 1-Phenyl-3,5-di-o-tolyltriazol nach Angaben von Engelhardt leicht erhältlich sein sollte.[1]) Bei einem daraufhin angestellten Kontrollversuch ergab sich, daß die Entstehung desselben nicht viel rascher vor sich geht als die seines nicht isolierbaren Homologen. Selbst bei Anwendung von Toluol an Stelle von Benzol und der dadurch ermöglichten Erhöhung der Reaktionstemperatur konnte die Kondensation nicht wesentlich beschleunigt werden. Die Ammoniakentwicklung blieb dabei äußerst spärlich.

o-Tolunitril scheint also zur Bildung des Triazolringes wenig befähigt zu sein.

---

[1]) Dies. Journ. [2] 54, 159.

1-p-Tolyl-3,5-diphenyltriazol,



12,2 g p-Tolylhydrazin und 20,6 g Benzonitril lieferten in warmer benzolischer Lösung bei zeitweisem Zusatz von granuliertem Natrium unter lebhafter Ammoniakentwicklung das erwartete Triazol, aber gleichzeitig eine beträchtliche Menge eines hellfarbigen, in Benzol unlöslichen Schlammes, welcher sich nach dreitägiger Reaktionsdauer so weit vermehrt hatte, daß er lebhaftes Stoßen der Flüssigkeit verursachte und daher zunächst entfernt werden mußte. Die abgesaugte Lösung entwickelte nach erneutem Natriumzusatz noch zwei Tage lang Ammoniak unter fortdauernder Niederschlagsbildung. Filtriert und von der Hauptmenge des Benzols durch Abdestillieren befreit, ergab sie einen halbflüssigen Rückstand, welcher nach dem Abblasen der noch beigemengten flüchtigen Produkte mittels Wasserdampf kristallinisch fest und durch Umkristallisieren aus Alkohol in derben Nadeln vom Schmelzp. 108°–109° erhalten wurde. Dieselben stellten das reine Triazol dar, wie folgende Analysenresultate ergaben:

0,1795 g Substanz lieferten 0,5331 g CO_2 und 0,0921 g H_2O.
0,2120 g Substanz lieferten 25,5 ccm N bei 25° und 758 mm.

	Berechnet für $C_{21}H_{17}N_3$:	Gefunden:
C	81,15	81,0 %
H	5,50	5,7 „
N	13,53	13,5 „.

Die Ausbeute an reinem Produkt betrug nur etwa 50% der theoretischen.

Um das in Benzol schwer lösliche Ausscheidungsprodukt näher zu untersuchen, wurde es zunächst vorsichtig — wegen des noch beigemengten Natriums — in kaltes Wasser eingetragen und damit digeriert, um das darin enthaltene Cyannatrium zu entfernen. Der dabei als schwerlöslich verbliebene

Rückstand im Gewichte von 3,5 g löste sich äußerst leicht in Alkohol, dagegen nur mäßig in siedendem Benzol und kristallisierte aus letzterem beim Erkalten in weißen glänzenden Blättchen, die durch Zusammensetzung und Eigenschaften als Benzamid erkannt wurden. Sie besaßen den scharfen Schmelzp. 128° und lieferten folgende Analysenresultate:

0,1221 g Substanz gaben 0,3109 g CO_2 und 0,0622 g H_2O.
0,1985 g Substanz gaben 20,05 ccm N bei 13° und 751 mm.

	Berechnet für C_7H_7NO:	Gefunden:
C	69,42	69,44 %
H	5,78	5,66 „
N	11,57	11,66 „
O	13,23	(13,24 „).

Aus dem vom ursprünglichen Ansatz durch Abdestillieren wiedergewonnenen Benzol und den vom Triazol durch Wasserdampfdestillation abgetrennten Produkten konnten durch sorgfältiges Fraktionieren, anfangs mit einem großen Hempelschen Perlenaufsatz und später mit einem kleinen Kugeldephlegmator 2,5 g einer von 105°—113° und 3 g einer von 185°—190° siedenden Flüssigkeit isoliert werden. Dieselben gaben sich durch ihren Geruch zweifellos als Toluol und Benzonitril zu erkennen.

Das Toluol konnte nur aus dem p-Tolylhydrazin entstanden sein, da das zum Ansatz benutzte Benzol den konstanten Siedep. 80,5° besaß, also sicher höchstens Spuren von Homologen enthielt.

Das 1-p-Tolyl-3,5-diphenyltriazol ist sehr leicht löslich in Benzol und heißem Alkohol, ziemlich leicht in Eisessig und kaltem Alkohol, wenig in Ligroïn. Es ist beständig gegen saure und alkalische Kaliumpermanganat- und wässerige Chromsäurelösung, wird in Eisessiglösung durch Chromsäure langsam und in konz. Schwefelsäure beim Zufügen von Kaliumbichromat heftig angegriffen.

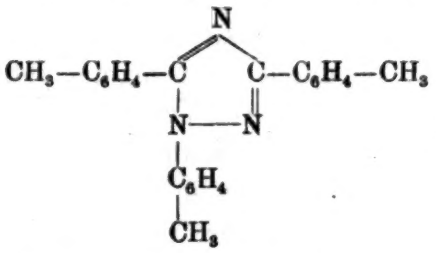
Die dabei entstehende Säure wurde nur in geringer Ausbeute und unreiner Form erhalten. Sie fiel beim Ansäuern ihrer alkalischen Lösung flockig, fast schleimig aus und trocknete nach dem Abfiltrieren zu einer braunen amorphen Masse zusammen, welche sich kaum in Äther und leicht in Alkohol löste, sich aber aus letzterem beim Verdünnen mit

Wasser oder Äther wieder flockig ausschied und beim Trocknen abermals bräunte.

p-Tolylhydrazin und o-Tolunitril

lieferten ebensowenig wie o-Tolylhydrazin und o-Tolunitril ein faßbares Kondensationsprodukt. Nach zweitägigem Sieden und mehrmaligem Natriumsatz war noch keine Ammoniakentwicklung zu bemerken. Dementsprechend konnten nach dem Entfernen des unveränderten Hydrazins mittels verdünnter Salzsäure wiederum etwa 70% des angewandten Nitrils zurückgewonnen werden. Die dem Nitrilkohlenstoff benachbarte Methylgruppe erwies sich also auch in diesem Falle als ein Hindernis für die Kondensation.

1,3,5-Tri-p-tolyltriazol,



Das symmetrische Tri-p-methylderivat des Triphenyltriazols konnte, wie zu erwarten, im Gegensatz zum entsprechenden Orthokörper ohne Schwierigkeit erhalten werden.

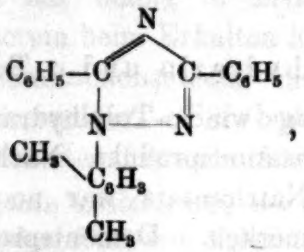
12,2 g p-Tolylhydrazin und 23,4 g p-Tolunitril, in 125 ccm Benzol gelöst, entwickelten beim Sieden mit wenig Natrium reichlich Ammoniak, sodaß bereits nach zwei Tagen die Reaktion beendet war. Unlösliche Produkte traten hierbei nur in geringer Menge auf. Das dementsprechend in guter Ausbeute entstandene Triazol erstarrte bald nach dem Abdestillieren des Benzols zu einer wenig gefärbten Kristallmasse und wurde durch Umkristallisieren als Alkohol in körnigen und prismatischen Kristallen von bleibend gelber Farbe und dem Schmelzpunkt 134° erhalten, welche sich leicht in Benzol, mäßig in heißem und wenig in kaltem Alkohol lösten.

Eine Stickstoffbestimmung ergab folgendes Resultat:

0,1960 g Substanz lieferten 21,6 ccm N bei 24,5° und 757 mm.

	Berechnet für $C_{23}H_{21}N_3$:	Gefunden:
N	12,41	12,4 %.

1-m-Xylyl-3,5-diphenyltriazol,



aus 13,6 g as-m-Xylylhydrazin, Schmelzp. 88°, und 20,6 g Benzonitril in ca. 125 ccm Benzol.

Die Ammoniakabspaltung verlief bei täglich ein- bis zweimaligem Natriumsatz stetig, aber langsam und unter starker Dunkelfärbung der Lösung. Nach vierzehntägigem Sieden war die Reaktion so weit beendet, daß nach dem Durchsaugen eines Stromes trockner Luft im Verlauf einiger Stunden nur noch ein geringer Ammoniakgeruch bemerkbar wurde. Die von dem reichlich entstandenen Schlamm abfiltrierte rotbraune Lösung lieferte bei der weiteren Verarbeitung als nichtflüchtiges Reaktiosprodukt eine dunkelbraune dickflüssige Masse von nur 11 g Gewicht, welche sich in allen organischen Solventien mit größerer oder geringerer Leichtigkeit löste, aber aus keinem derselben oder der üblichen Gemische wie verdünntem Alkohol, Benzol-Ligroïn, verdünntem Pyridin oder Aceton in kristallisierter Form erhalten werden konnte. Tierkohle bewirkte in Ligroïnlösung merkliche Entschmierung, ohne aber der öligen Abscheidung beim nachfolgenden Einengen und Erkalten vorzubeugen. Die so erhaltene zähe Masse, welche nur noch mäßig dunkel gefärbt war, konnte jedoch durch Wiederauflösen in Alkohol und Zugabe von einigen Kubikzentimetern einer konz. Lösung von Zinnchlorür in Salzsäure in gut ausgebildete Kristalle übergeführt werden. Diese Einwirkung des Zinnchlorürs, welche wohl als eine Reduktion von Oxydationsprodukten des m-Xylylhydrazins aufzufassen ist, fand unter fortschreitender Entfärbung der Lösung ziemlich langsam statt, sodaß die Kristallabscheidung erst nach mehrtägigem Stehen beendet war; durch weiteren Zusatz von Salzsäure wurde dieselbe vervollständigt. Die abgesaugten Kristalle wurden durch mehrmaliges Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol schließlich vom Schmelzp. 85° und von bleibend

blaßgelber Farbe erhalten. Ihre Zusammensetzung stimmte mit der des erwarteten m-Xylyldiphenyltriazols überein:

0,1120 g Substanz lieferten 0,3339 g CO_2 und 0,0568 g H_2O.
0,1234 g Substanz lieferten 14,1 ccm N bei 14,5° und 747 mm.

	Berechnet für $C_{22}H_{19}N_3$:	Gefunden:
C	81,26	81,31 %
H	6,14	5,69 „
N	12,86	13,25 „ .

Die aus der benzolischen Urlösung unlöslich ausgeschiedenen Reaktionsprodukte wurden in gleicher Weise aufgearbeitet, wie beim p-Tolyldiphenyltriazol beschrieben. Sie konnten gleichfalls in eine wäßrige Cyankaliumlösung und eine beträchtliche Menge, etwa 3 g, aus heißem Benzol in glänzenden Blättchen kristallisierender Substanz geschieden werden, welche sich durch ihren Schmelzp. 128° und alle sonstigen Eigenschaften als identisch mit dem aus p-Tolylhydrazin und Benzonitril erhaltenen Benzamid erwiesen.

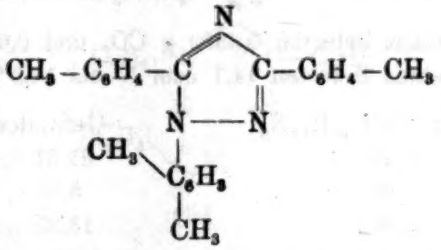
Aus den mit Wasserdampf vom ursprünglichen Destillationsrückstand der Ansatzlösung abgetrennten letzten flüchtigen Anteilen derselben wurden bei sorgfältigem Aussieden folgende Fraktionen erhalten:

110°—130°: 0,5 g; 130°—150°: 3,0 g;
150°—170°: 0,4 g; 185°—200°: 4,7 g.

Die letzte Fraktion bestand, am Geruche erkenntlich, offenbar im wesentlichen aus Benzonitril, welches sonach trotz vierzehntägiger Dauer zu etwa 25 % der angewandten Menge nicht in Reaktion getreten war. Da ein weiterer nicht unbeträchtlicher Teil desselben zur Bildung von Benzamid Verwendung gefunden hatte, so konnte die geringe Ausbeute an rohem Triazol — 33 % — nicht Wunder nehmen.

Die 3 g betragende Fraktion 130°—150°, in welcher vom m-Xylylhydrazin herrührendes m-Xylol zu vermuten war, lieferte beim Oxydieren mit einem Gemisch von konz. Kaliumbichromatlösung und Schwefelsäure eine pulvrig ausfallende Säure von über 250° liegendem Schmelzpunkt. Sie stellte sonach augenscheinlich die erwartete Isophtalsäure dar.

1-m-Xylol-3,5-di-p-tolyltriazol,



Die Beendigung der Ammoniakentwicklung eines Ansatzes von 13,6 g as-m-Xylylhydrazin und 23,4 g p-Tolunitril erforderte ebenso wie die des vorigen etwa zwei Wochen. Das dabei reichlich entstandene Ausscheidungsprodukt wurde nach kurzem Versieden der Flüssigkeit mit wenig Alkohol und Durchschütteln mit Wasser abfiltriert, darauf aus Benzol, worin es sich nunmehr in der Hitze ziemlich leicht löste, umkristallisiert und so in weiße Nädelchen vom Schmelzpunkt 159° übergeführt, welche folgende Analysenresultate lieferten:

0,1265 g Substanz gaben 0,3284 g CO_2 und 0,0710 g H_2O.
0,1253 g Substanz gaben 11,4 ccm N bei 12° und 751 mm.

	Berechnet für C_8H_9NO:	Gefunden:
C	71,11	70,8 %
H	6,66	6,3 „
N	10,37	10,5 „
O	11,85	— .

Der Körper war hiernach in Analogie zu dem bei den vorher beschriebenen Ansätzen aus Benzonitril entstandenen Benzamid und übereinstimmend mit seinen Eigenschaften — Schmelzpunkt, Löslichkeit in heißer Natronlauge unter Ammoniakentwicklung — als p-Toluylamid anzusprechen.

Der beim Abdestillieren des Benzols erhaltene Rückstand roch noch stark nach Nitril und wurde davon ebenso wie von den übrigen flüchtigen Bestandteilen mittels Wasserdampf befreit. Er erstarrte alsdann rasch zu einem mäßig gefärbten Kuchen, welcher durch einmaliges Umkristallisieren aus absolutem Alkohol das Triazol in leichten, hellgelben Nädelchen vom scharfen Schmelzp. 168° lieferte. Obwohl hierbei nur wenig verloren ging — der Körper ist leicht lös-

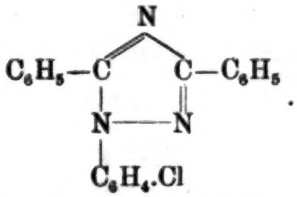
lich in heißem und schwer in kaltem Alkohol — betrug die Ausbeute an reinem Produkt doch nur 12 g = 35%. Seine Analyse ergab folgende Zahlen:

0,2242 g Substanz lieferten 0,6717 g CO_2 und 0,1390 g H_2O.
0,2368 g Substanz lieferten 24,2 ccm N bei 11,5° und 750 mm.

	Berechnet für $C_{24}H_{23}N_3$:	Gefunden:
C	81,58	81,62 %
H	6,52	6,93 „
N	11,90	11,96 „.

Beim Ausfraktionieren der mit Wasserdampf abgetrennten Produkte wurden 5 g reines p-Tolunitril = 22% der angewandten Menge zurückgewonnen und ferner 3 g Flüssigkeit vom Siedep. 130°—140° isoliert, welche den charakteristischen Geruch des Xylols besaß. 30% des benutzten m-Xylylhydrazins waren sonach der Zersetzung verfallen.

1-o-Chlorphenyl-3,5-diphenyltriazol,



14,3 g o-Chlorphenylhydrazin (Schmelzp. 47°) und 20,6 g Benzonitril in 125 ccm Benzol lieferten während achttägigen Siedens mit halbtäglich erneuertem Natrium das erwartete Triazol in etwa 50% Ausbeute. Nebenher entstand eine sehr beträchtliche Menge von einem unlöslichen Nebenprodukt, welches heftiges Stoßen der Flüssigkeit verursachte und daher zu wiederholten Malen abfiltriert werden mußte. Als nach fünf Tagen die Ammoniakentwicklung nachließ, konnte in einer Probe der Flüssigkeit durch Schütteln mit Silbernitratlösung, welche dabei augenblickliche Reduktion erfuhr, noch reichlich Hydrazin nachgewiesen werden. Da sonach augenscheinlich, wohl infolge starken Verbrauchs zur Niederschlagsbildung, Mangel an Benzonitril vorhanden war, so wurden noch 5 g davon zugesetzt. Die Ammoniakentwicklung begann nun von neuem und dauerte noch drei Tage an. Durch zeitweiliges Probenehmen mit einer ver-

jüngten Glasröhre und Prüfen mit Silbernitrat wurde hierbei das allmähliche Verschwinden des Hydrazins konstatiert.

Die vereinigten Niederschläge lieferten nach dem Auswaschen mit Wasser und Umkristallisieren aus Benzol die blättrigen, bei 128° schmelzenden Kristalle des Benzamids in einer Menge von etwa 5 g.

Aus den mit Wasserdampf übergetriebenen hochsiedenden Produkten wurden 3 g Benzonitril und 2,5 g einer zwischen 120° und 140° siedenden Flüssigkeit isoliert, welche sich nach dem Verfahren der Beilsteinschen Halogenprobe als stark chlorhaltig erwies und sonach zweifellos in Analogie zu den früheren Beobachtungen im wesentlichen aus Chlorbenzol bestand.

Das Rohtriazol des Rückstandes war ziemlich stark verschmiert, konnte aber durch längeres Stehenlassen seiner Lösung in etwa 50 ccm Alkohol zu zwei Drittel seines Gewichtes in feine Kristallnädelchen übergeführt werden, welche nach nochmaligem Umkristallisieren aus Alkohol rein weiß und vom Schmelzp. 108° erhalten wurden.

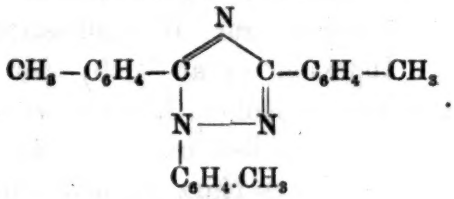
Die Analyse des Körpers ergab folgende Zahlen:

0,1805 g Substanz lieferten 0,4778 g CO_2 und 0,0829 g H_2O.
0,1119 g Substanz lieferten 12,9 ccm N bei 26,5° und 756 mm.
0,2152 g Substanz lieferten 0,0982 g AgCl.

	Berechnet für $C_{20}H_{14}N_3Cl$:	Gefunden:
C	72,35	72,7 %
H	4,30	5,1 „
N	12,69	12,7 „
Cl	10,73	11,25 „.

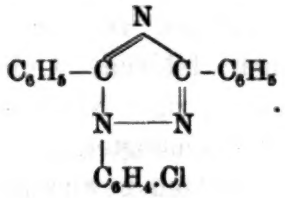
Der in der Mutterlauge enthaltene Rest, welcher nicht mehr zur Kristallisation gebracht werden konnte, wurde nach vollständigem Entfernen des Alkohols zwecks Überführung in das Pikrinsäureadditionsprodukt in Eisessig gelöst und mit einer entsprechenden Menge Pikrinsäure versetzt. Während längerem Stehen schieden sich aus dieser Lösung etwa 1 g derbe prismatische Kristalle aus, welche nach dem Umkristallisieren aus Eisessig intensiv gelbe Farbe besaßen und sich bei etwa 190° unter Dunkelfärbung zersetzten, ohne zu schmelzen.

1-o-Chlorphenyl-3,5-di-p-tolyltriazol,



Die Kondensation von 14,3 g o-Chlorphenylhydrazin mit 23,4 g p-Tolunitril verlief etwas glatter und rascher als die vorige mit Benzonitril; auch die Menge des dabei entstandenen Niederschlages war wesentlich geringer. Nach sechstägigem Sieden konnte das Verschwinden der Hydrazinreaktion mittels Silbernitrat konstatiert werden. Bei der Aufarbeitung der dunkel gefärbten Lösung resultierten 3 g Chlorbenzol, 2,5 g p-Tolunitril und 25 g stark verschmierter Rückstand, aus welchem das reine Triazol nur schwierig und in geringer Menge isoliert werden konnte. Sein Schmelzpunkt lag bei 159°.

1-m-Chlorphenyl-3,5-diphenyltriazol,



Die heiße benzolische Lösung von 144 g öligem m-Chlorphenylhydrazin und 20,6 g Benzonitril färbte sich auf Zusatz von Natrium zunächst dunkelviolett und wurde beim fortdauernden Sieden unter Beginn der Ammoniakentwicklung allmählich wieder heller. Dieselbe Folge von Dunkel- und Hellfärbung wiederholte sich bei jedem erneuten Natriumzusatz. Während fünftägiger Reaktionsdauer, nach welcher Zeit keine erhebliche Menge von Hydrazin mehr nachweisbar war, schieden sich etwa 5 g unlösliche Substanz aus, welche bei Aufarbeitung in bekannter Weise 3,5 g reines bei 128° schmelzendes Benzamid lieferten.

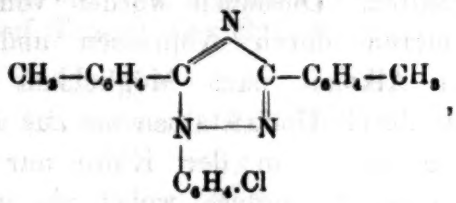
Der Destillations- und Dämpfrückstand der benzolischen Lösung war tief dunkel gefärbt, dickflüssig und zeigte während

mehrwöchentlichen Stehens keine Neigung zum Erstarren. Alle Versuche, denselben aus irgendwelchen Lösungsmitteln oder Gemischen derselben zur Kristallisation zu bringen, blieben erfolglos. Indessen ergab sich, daß ein Teil der beigemengten Schmieren in heißem Ligroïn wesentlich weniger löslich war als das Triazol selbst und beim wiederholten Auskochen mit solchem als festes Harz zurückblieb. Durch nachfolgendes Versieden mit Tierkohle konnte die so bereitete Lösung noch wesentlich heller erhalten werden, ohne jedoch nach dem Einengen die Substanz in anderer als dauernd öliger Form wieder abzuscheiden, welche auch durch erneute Anwendung anderer Lösungsmittel nicht verändert wurde.

Ebensowenig gelang es, mit Pikrinsäure in Eisessiglösung ein entschmierbares Pikrat zu gewinnen.

Dagegen war es möglich, unter Vermittlung des Chlorhydrates die beim Behandeln mit Ligroïn und Tierkohle zurückgebliebenen Verunreinigungen noch so weit zu entfernen, daß wenigstens eine kleine Menge des Produktes in kristallisierte Form überging. Beim Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff in die wasserfreie ätherische Lösung der Substanz oder bequemer beim Zufügen von ätherischer Salzsäure fiel das sich augenblicklich bildende Chlorwasserstoffadditionsprodukt des Triazols als pulvriger Niederschlag aus, gleichzeitig mit ihm aber auch die beigemengten Schmieren, welche rasches Zusammenballen und Absetzen bewirkten. Wurde nun dieses Ausscheidungsprodukt nach dem Abgießen des salzsäurehaltigen Äthers andauernd mit säure- und wasserfreiem Äther nachbehandelt, so ging die färbende Schmiere, aber auch nur zum Teil, wieder in Lösung, während das Triazoliumchlorid unverändert zurückblieb. Das so gereinigte Produkt gab beim Erwärmen mit Wasser seinen Chlorwasserstoff ab und ging in alsbald erstarrendes, aber immer noch gefärbtes Triazol über, welches aus seiner Lösung in heißem Alkohol zum Teil in gelben prismatischen Kristallen, zum andern und überwiegenden Teil aber wieder als braunes Öl ausfiel. Durch nochmaliges Umkristallisieren wurden die ersteren noch etwas heller und vom Schmelzp. 107—109° erhalten.

1-m-Chlorphenyl-3,5-di-p-tolyltriazol,



aus 14,5 g m-Chlorphenylhydrazin und 23,4 g p-Tolunitril in etwa 125 g Benzol.

Auch bei diesem Ansatz verursachte jedesmaliger Natriumzusatz eine außerordentlich starke, allmählich wieder nachlassende Dunkelfärbung. Die Ammoniakabspaltung verlief lebhaft und dauerte vier Tage. Die Schlammbildung war wiederum beträchtlich. Nach dem Verschwinden der Hydrazinreaktion wurde mit wenig Alkohol aufgekocht, mit Wasser durchgeschüttelt und das ungelöst Gebliebene von dem wäßrig-benzolischen Lösungsgemisch abgesaugt und aus Benzol umkristallisiert. Die so in einer Menge von 3 g erhaltenen weißen Nädelchen erwiesen sich durch den Schmelzp. 159°, ihr Verhalten gegen Natronlauge und die nachstehend angeführten Analysenresultate als identisch mit dem bereits bei der Kondensation von m-Xylylhydrazin mit p-Tolunitril erhaltenen p-Toluylamid.

0,1451 g Substanz ergaben 0,3785 g CO_2 und 0,0798 g H_2O.
0,1553 g Substanz ergaben 14,2 ccm N bei 10° und 744 mm.

	Berechnet für C_9H_9NO:	Gefunden:
C	71,11	71,14 %
H	6,66	6,11 „
N	10,37	10,68 „.

Das ausgedämpfte Rohtriazol war schmierig und zeigte weder allein noch in alkoholischer Lösung Neigung zum Kristallisieren. Es konnte durch Auflösen in viel heißem Ligroïn und Nachbehandeln mit Tierkohle ähnlich wie das vorher beschriebene Homologe von einem Teil der Verunreinigungen befreit werden und lieferte aldann beim Einengen der Lösung eine geringe Menge körniger Kriställchen, im übrigen aber wieder ein nicht kristallisierendzs Öl. Nach vielfachen vergeblichen Versuchen gelang es schließlich, aus dessen Lösung in verdünntem pyridinhaltigem Alkohol bei an-

dauerndem Stehen eine mäßige Menge gut ausgebildeter Kristalle zu erhalten. Dieselben wurden von den mit ausgefallenen Schmieren durch Abpressen und Nachwaschen mit verdünntem Alkohol nach Möglichkeit getrennt und konnten nunmehr durch Umkristallisieren aus Alkohol, worin sie in der Hitze leicht, in der Kälte nur wenig löslich waren, weiter gereinigt werden, wobei sie in derbkörniger bis prismatischer Form und mit bleibend hellgelber Farbe und dem Schmelzp. 121° zurückerhalten wurden. Die Ausbeute an reinem Produkt war, der Natur dieser Arbeitsweise entsprechend, gering und betrug nur etwa 5 g = 15%. Aus dem rückständigen Öl konnte eine weitere Kristallisation nicht erzielt werden.

0,1484 g Substanz lieferten 14,9 ccm N bei 11,5° und 756 mm.

	Berechnet für $C_{22}H_{18}N_8$:	Gefunden:
N	11,68	11,85 %.

Tri-m-chlorphenyltriazol (?)

konnte aus einem Ansatz von 14,4 g m-Chlorphenylhydrazin und 27,9 g m-Chlorbenzonitril (Schmelzp. 42°) nicht in faßbarer Form erhalten werden, obschon es während einer achttägigen Reaktionsdauer wohl in merklicher, wenn auch geringer Menge entstanden sein mochte, wie nach der freilich äußerst langsam fortschreitenden Ammoniakentwickelung zu vermuten war. Um so reichlicher fand dagegen die Bildung der zu erwartenden Nebenprodukte statt.

Aus dem als dicke Kruste abgesetzten Niederschlag konnten nach dem Extrahieren mit Wasser etwa 5 g, durch Umkristallisieren aus heißem Benzol in gelblichen perlmutterglänzenden Blättchen erhältlichen, chlorhaltigen Produktes gewonnen werden, welches sich durch Zusammensetzung und Schmelzpunkt — 134° — als m-Chlorbenzamid erwies.

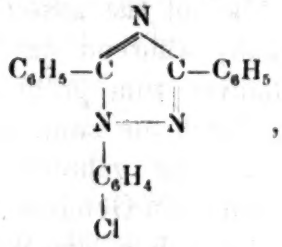
0,1310 g Substanz lieferten 10,2 ccm N bei 8° und 749 mm.

	Berechnet für C_7H_6NClO:	Gefunden:
N	9,0	9,2 %.

Aus der benzolischen Lösung wurden etwa 60% des angewandten Nitrils zurückgewonnen und 3 g Chlorbenzol vom

Siedepunkt 125°—135° isoliert, während der beim Abdämpfen verbliebene Rückstand so gering und harzig war, daß seine Aufarbeitung auf Triazol aussichtslos erschien.

1-p-Chlorphenyl-3,5-diphenyltriazol,

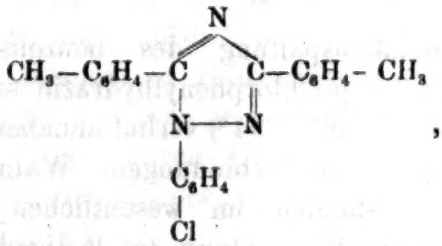


entstand aus 14,4 g p-Chlorphenylhydrazin und 20,6 g Benzonitril beim Sieden in benzolischer Lösung mit granuliertem Natrium unter lebhafter Ammoniakentwicklung, welche bereits nach 3 Tagen beendet war. Die Niederschlagsbildung war geringer als bei den isomeren Ortho- und Meta-Verbindungen; um so stärker machte sich dagegen die Schmierenbildung bemerkbar. Dessen unbeschadet gelang es zufolge der günstigen Löslichkeitsverhältnisse des Produktes leicht, dasselbe in 70% Ausbeute rein zu erhalten. Es bildete nach dreimaligem Umkristallisieren aus Alkohol hellgelbe Kristallaggregate vom Schmelzp. 119°, welche sich leicht in Benzol und heißem Alkohol, schwer in kaltem Alkohol und Ligroïn lösten.

0,1930 g Substanz lieferten 22,0 ccm N bei 25° und 758 mm.

	Berechnet für $C_{20}H_{14}N_3Cl$:	Gefunden:
N	12,69	12,8 %.

1-p-Chlorphenyl-3,5-di-p-tolyltriazol,



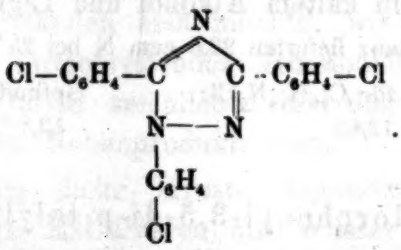
wurde aus 14,4 g p-Chlorphenylhydrazin und 23,4 g p-Tolunitril in relativ glatt verlaufender Reaktion erhalten. Die beim ersten Natriumzusatz entstandene Dunkelfärbung reduzierte

sich im Laufe der drei Tage andauernden Ammoniakentwickelung beträchtlich. Die Niederschlagsbildung war hierbei gering, die Ausbeute an isolierbarem Triazol entsprechend gut (75%). Dasselbe erstarrte nach dem Abdestillieren des Benzols sofort zu einem mäßig gefärbten Kristallkuchen, welcher beim Behandeln mit heißem Alkohol fast ausschließlich die färbenden Verunreinigungen abgab, während das Triazol als schwerlösliches gelbes Kristallpulver zum größten Teil ungelöst blieb. Dasselbe konnte auch durch die zwanzigfache Menge Alkohol nicht vollständig in Lösung gebracht werden. Zum Umkristallisieren wurde daher ein Gemisch von Äthyl- und Amylalkohol benutzt, worin es sich in der Wärme leicht löste. Auf diese Weise in Form von feinen hellgelben Nädelchen erhalten, welche zur vollständigen Entfernung des schwerflüchtigen Amylalkohols mit gewöhnlichem Alkohol nachgewaschen wurden, schmolz der Körper bei 155°.

0,1606 g Substanz lieferten 16,9 ccm N bei 25° und 758 mm.

	Berechnet für $C_{22}H_{13}N_3Cl$:	Gefunden:
N	11,70	11,71 %.

Tri-p-chlorphenyltriazol (?),

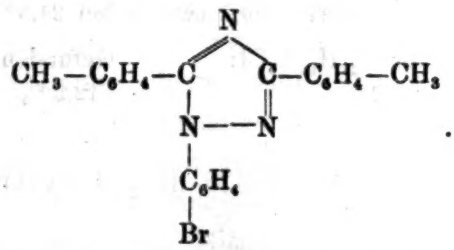


Die Ammoniakabspaltung des benzolischen Lösungsgemisches von 14,3 g p-Chlorphenylhydrazin und 27,9 p-Chlorbenzonitril (Schmelzp. 93°—94°) verlief annähernd ebenso träge wie bei den isomeren m-Verbindungen. Während achttägiger Reaktionsdauer entstanden im wesentlichen nur unlösliche Produkte, welche zur Vermeidung des lästigen Stoßens mehrmals abfiltriert werden mußten und bei der Aufarbeitung in bekannter Weise das zu erwartende p-Chlorbenzamid in feinen glänzenden Blättchen vom richtigen Schmelzp. 170°

lieferten. Aus der Lösung wurden weiterhin 2,5 g Chlorbenzol vom Siedep. 125°—135° isoliert, und etwa 50% des angewandten Nitrils zurückgewonnen. Als vermutlich triazolhaltiger Rückstand verblieb dagegen nur eine relativ geringe Menge harziger Substanz, aus welcher durch langsames Abdunsten ihrer alkoholischen Lösung einige noch stark verschmierte Kristallnädelchen erhalten wurden, welche nach zweimaligem Umkristallisieren aus Alkohol noch gefärbt waren und den Schmelzp. 168°—170° besaßen. Sie dürften das erwartete Triazol gewesen sein.

Aus dem ungünstigen Verlauf der Bildungsreaktion dieser symmetrischen Tri-p-Verbindung und der anscheinend noch schwierigeren Entstehung des entsprechenden m-Körpers ergibt sich im Vergleich zu der ausgeprägten Kondensationsfähigkeit der Chlorphenylhydrazine gegenüber Benzo- und p-Tolunitril, daß am Nitrilkern haftendes Chlor der Triazolbildung wesentlich mehr hinderlich ist als an den Hydrazinkern gebundenes.

1-p-Bromphenyl-3,5-di-p-tolyltriazol,

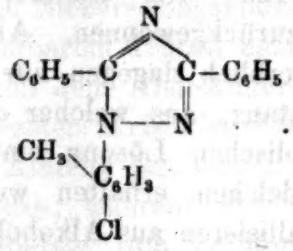


18,7 g p-Bromphenylhydrazin und 23,4 g p-Tolunitril kondensierten sich leicht und glatt unter lebhafter Ammoniakentwicklung. Schon nach zweimaligem Natriumzusatz und fünfzehnstündigem Sieden war die Reaktion beendet, ohne daß erhebliche Mengen von unlöslichen Nebenprodukten entstanden waren. Sonach scheint im Hydrazinkern vorhandenes Brom die Triazolbildung noch weniger zu hemmen als das stärker negative Chlor. Der durch Umkristallisieren aus Alkohol leicht rein erhältliche Körper war schwach hellgelb gefärbt und schmolz bei 168°.

0,1560 g Substanz lieferten 14,8 ccm N bei 25° und 758 mm.

	Berechnet für $C_{22}H_{18}N_3Br$:	Gefunden:
N	10,4	10,6 %.

1-p-Chlor-o-tolyl-3,5-diphenyltriazol,

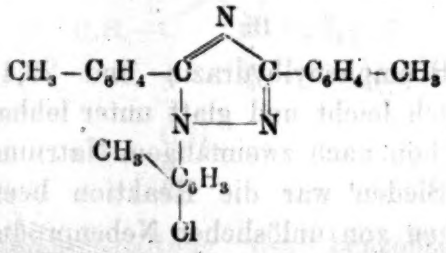


p-Chlor-o-tolylhydrazin (15,7 g) lieferte mit Benzonitril (20,6 g) in ziemlich glatt verlaufender Reaktion unter reichlicher Ammoniakentwicklung ein Kondensationsprodukt, welches nur unter erheblicher Reduktion der ursprünglich nicht schlechten Ausbeute von hartnäckig anhaftenden schmierigen Verunreinigungen befreit werden konnte. Nach wiederholtem Umkristallisieren aus Äther wurde es schließlich in gelblichen verfilzten Nädelchen vom auffallend niedrig liegenden Schmelzpunkt 103°—104° erhalten. Dieselben lösten sich schwer in heißem Ligroïn und sehr leicht schon in kaltem Alkohol und Benzol.

0,1910 g Substanz lieferten 20,7 ccm N bei 24,5° und 757 mm.

	Berechnet für $C_{21}H_{16}N_3Cl$:	Gefunden:
N	12,2	12,2 %.

1-p-Chlor-o-tolyl-3,5-di-p-tolyltriazol,



Die Kondensation von 15,7 g p-Chlor-o-tolylhydrazin mit 23,4 g p-Tolunitril in benzolischer Lösung verlief glatt und lebhaft. Nach etwa drei Tagen war die Einwirkung des Natriums beendet, ohne daß erhebliche Mengen unlöslicher Produkte entstanden waren. Die gelbe Lösung lieferte nach kurzem Aufkochen mit Alkohol, Ausschütteln mit Wasser und Abdestillieren des Benzols einen rasch erstarrenden, wenig gefärbten Rückstand, welcher bei anhaltendem Digerieren mit

heißem Alkohol in ein hellgelbes Kristallpulver überging und außer den gefärbten Verunreinigungen nur wenig an denselben abgab. Das nach dem Erkalten abgesaugte, mit Alkohol gewaschene und getrocknete Produkt besaß den Schmelzp. 170°, welcher sich beim Umkristallisieren einer Probe aus viel Alkohol nicht mehr erhöhte. Das mit Alkohol gereinigte Rohprodukt war sonach bereits rein.

Die Mutterlauge lieferte beim Eindampfen einen stark verschmierten Rückstand, aus welchem durch Waschen mit Äther, worin die Schmiere leichter und das Triazol noch wesentlich schwerer löslich war als in Alkohol, eine weitere Menge reines Produkt gewonnen werden konnte. Die Trennung des Triazols von den Verunreinigungen gelang auf diese Weise augenscheinlich annähernd quantitativ.

Eine Stickstoffbestimmung ergab folgendes Resultat:

0,2617 g Substanz lieferten 25,4 ccm N bei 17° und 754 mm.

	Berechnet für $C_{23}H_{20}N_3Cl$:	Gefunden:
N	11,15	11,12 %.

p-Nitrophenylhydrazin und Benzonitril

lieferten selbst bei tagelangem Sieden ihrer benzolischen Lösung mit Natrium ebensowenig wie Phenylhydrazin und m-Nitrobenzonitril die Anzeichen einer Kondensation. Die Ammoniakentwicklung blieb gänzlich aus, und die Ausgangsmaterialien wurden in reichlicher Menge zurückgewonnen. Das Vorhandensein von Nitrogruppen scheint sonach die Triazolkondensation zu verhindern.

Untersuchungen aus dem organ.-chem. Laboratorium der Technischen Hochschule zu Dresden.

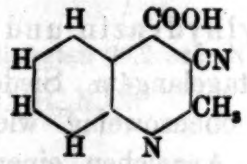
LIX. Chinolinsynthese aus Dinitrilen;

von

R. von Walther.

Die Dinitrile der Struktur $RC(NH)CH_2CN$, deren Reaktionsfähigkeit nach verschiedenen Richtungen hin eine bemerkenswert große ist, lassen sich nach vorliegender Beobachtung mit der o-Amidobenzoylameisensäure zu Cyaniden von Chinolincarbonsäuren kondensieren. Da solche noch wenig bekannt sind, bot deren Studium einiges Interesse.

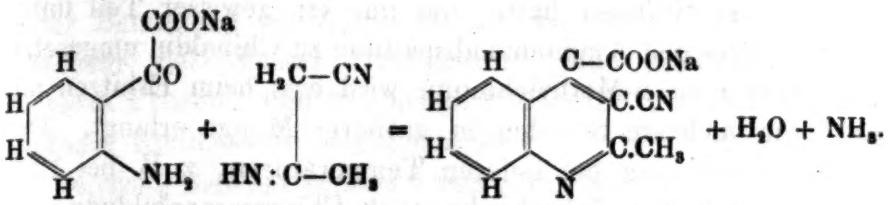
α-Methyl-β-Cyan-Cinchoninsäure,



Die zur Synthese nötige o-Amidobenzoylameisensäure erhält man durch Aufspaltung von Isatin mit der berechneten Menge Ätznatron in verdünnter Lösung, man nehme z. B. 9 g Isatin und führe dasselbe mit 2,5 g reinem Ätznatron in 150 ccm Wasser in isatinsaures Natron über. Man füge hierauf 5 g reines Diacetonitril hinzu. Die Kondensation der beiden Komponenten vollzieht sich bei 4—5 stündigem Erhitzen auf dem Wasserbade, wobei Ammoniak entbunden wird. Die erkaltete und filtrierte Lösung ergibt auf Zusatz von Mineralsäure, von der jedoch ein Überschuß zu vermeiden ist, eine Fällung, die, abgesaugt, ein licht braungefärbtes Kristallpulver vorstellt. Durch mehrmaliges Umkristallisieren aus absolutem Alkohol unter Verwendung von Tierkohle erhält man weiße Blättchen oder auch durchsichtige Tafeln vom Schmelzp. 238° (unter Zersetzung).

Das Produkt stellt die α-Methyl-β-Cyan-Cinchoninsäure

(β-Cyan-Aniluvitoninsäure) vor und ist nach folgender Gleichung entstanden:



Während die Ausbeute an Rohprodukt nahezu die theoretische Menge beträgt, hält sich diejenige an reinem Material in bescheidenen Grenzen, sie beträgt ungefähr 50%.

0,1433 g Substanz ergaben 0,3532 g CO_2 und 0,0505 g H_2O.
0,1394 g Substanz ergaben 0,3452 g CO_2 und 0,0500 g H_2O.
0,1532 g Substanz ergaben bei 16° und 758 mm Druck 17,1 mm N.

	Berechnet für $C_{12}H_8N_2O_2$:	Gefunden: I.	II.
C	67,92	67,22	67,53 %
H	3,77	3,92	3,98 „
N	13,20	12,98	—.

Die Säure spaltet beim Erhitzen auf ihren Schmelzpunkt Kohlensäure ab unter Übergang in das α-Methyl-β-Cyanchinolin.

Sie löst sich ferner in Säuren, in konzentrierter Salzsäure schon bei mäßiger Wärme in reichlicher Menge, beim langsamen Abkühlen erscheinen glänzende, farblose, derbe, Prismen des Hydrochlorates.

Eine solche Lösung gibt mit Goldchlorid versetzt sofort gelbe glänzende breite Prismen des Golddoppelsalzes, welches jedoch beim Umkristallisieren aus Wasser zum größten Teil dissociiert.

Das Platindoppelsalz, erhalten durch Versetzen der Lösung der Säure in konzentrierter Salzsäure mit einem starken Überschuß von Platinchlorid, ist gleichfalls nicht einheitlich und enthält noch Hydrochlorat der Säure. Es kristallisiert in Prismen von brauner Farbe. Mit Wasser erhitzt dissociiert es wie das Goldsalz, aus diesen Gründen konnte der Platingehalt auch nur annähernd gefunden werden.

0,2958 g Pt-Salz ergaben 0,0620 g Pt.

Ber. für $(C_{12}H_8N_2O_2HCl)_2PtCl_4$:	Gefunden:
Pt = 22,7	20,9 %.

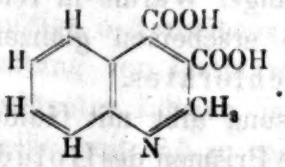
Gegen konzentrierte Salzsäure ist die α-Methyl-β-Cyan-Cinchoninsäure ziemlich beständig. Beim Einschluß auf 200° für mehrere Stunden hatte sich nur ein gewisser Teil unter Kohlensäure- und Ammoniakabspaltung zu Chinaldin umgesetzt. Den Abbau zu α-Methylchinolin wird erst beim Erhitzen auf 250° für mehrere Stunden in größerer Menge erlangt. Dagegen erzielt man bei tieferen Temperaturen, z. B. bei 120° weder eine Kohlensäureabgabe noch Chlorammonbildung, bei diesen Einschlüssen enthält man häufig das Hydrochlorat der Ausgangssäure in Form sehr schön ausgebildeter heller, großer Prismen.

Beim Erhitzen der vorliegenden Säure mit Natronkalk bildet sich neben Ammoniak Chinaldin.

Die α-Methyl-β-Cyan-Cinchoninsäure löst sich in Alkalien. Mit konzentrierter Natronlauge erhält man das darin in der Kälte schwer lösliche, in filzigen weißen Nadeln kristallisierende Natriumsalz, welches aber schon bei mäßiger Temperaturerhöhung wieder in Lösung geht.

Die Verseifung der Cyangruppe geht auch beim Kochen mit Alkalien nur sehr langsam von statten unter Übergang in die

α-Methylchinolin-β,γ-dicarbonsäure,



Die Verseifung des vorher beschriebenen Cyanids führt man am besten mit einer hochkonzentrierten Natronlauge von 1:2 aus. Es ist notwendig, auch bei ganz kleinen Ansätzen die Ammoniakabgabe möglichst absolut durchzuführen, was mehrere Stunden erfordert. Ansätze von 5 g an erfordern mehrtägiges Sieden. Die letzten Phasen der Verseifung gehen sehr träge von statten. Beim Stehenlassen des zu Ende gebrachten Ansatzes scheidet sich das Natriumsalz (sehr wahrscheinlich die Dinatriumverbindung) der entstandenen Dicarbonsäure aus und zwar in Form weißer filziger Nadeln. Dieselben werden abgesaugt, in Wasser gelöst und mit verdünnter Säure gefällt. Namentlich wenn die siedend heiße

Lösung des Natriumsalzes mit Säure gefällt wird, erhält man die Säure in schönen Prismen. Das ausgefallene Produkt wird unter Benutzung von Tierkohle aus kochendem Alkohol oder aus sehr viel Wasser kristallisiert. Man erhält so nahezu farblose Prismen vom Schmelzp. 238°—239°, wobei nur sehr langsam Kohlensäure abgegeben wird.

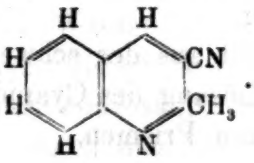
0,1370 g Substanz ergaben 0,2893 g CO_2 und 0,0619 g H_2O.
0,2596 g Substanz lieferten bei 17° und 747 mm Druck 18,1 ccm N.

	Berechnet für $C_{12}H_9NO_4 + H_2O$:	Gefunden:
C	57,81	57,59 %
H	4,43	5,02 „
N	5,64	5,76 „.

Die wäßrige Suspension der Säure zeigt bei längerem Stehen ziemlich üppige Pilzvegetation.

Die vorliegende α-Methylchinolin-β, γ-dicarbonsäure ist schon von Pfitzinger durch Kondensation von isatinsaurem Natron mit Acetessigester gewonnen worden, wobei wegen der Verwendung von abnorm großen Mengen Alkali, die ohne Zweifel ganz überflüssig sind, der intermediär entstandene Ester sofort zur freien Säure verseift wurde.[1]) Auf die gleiche Ursache dürfte auch die schlechte Ausbeute zurückzuführen sein, die Pfitzinger hervorhebt, die Acetessigsäure erleidet Säurespaltung bevor sie zur Kondensation verbraucht werden kann.

Chinaldin-β-carbonsäurenitril,
(α-Methyl-β-Cyan-Chinolin)



Unterwirft man die β-Cyan-Aniluvitoninsäure der trocknen Destillation, so erhält man unter Kohlensäureabspaltung ein zur kristallinischen Masse erstarrendes Destillat, welches, feinst pulverisiert mit kochendem Wasser extrahiert, obiges Cyanid ergibt. Durch Umkristallisieren aus Wasser unter Verwendung von Tierkohle erhält man glänzende, weiße Prismen vom

[1]) Dies. Journ. [2] 56, 283.

Schmelzp. 125°—127°. Auf dem Wasserbade erhitzt, werden die Prismen trübe, enthalten also wahrscheinlich Kristallwasser.

Analyse der getrockneten Substanz:

0,1036 g Substanz ergaben bei 15° und 762 mm Druck 14,8 mm N.

	Berechnet für $C_{11}H_8N_2$:	Gefunden:
N	16,72	16,77 %.

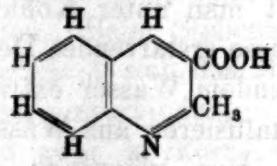
Die Ausbeute läßt zu wünschen übrig. Das Cyanid ist mit Wasserdämpfen flüchtig, die Dämpfe besitzen einen eigenartigen, an Chinolin erinnernden Geruch. Es ist destillierbar, auf dem Wasserbade zwischen Uhrgläsern langsam sublimierbar. Es ist eine ausgesprochene Base, es löst sich leicht in verdünnten Mineralsäuren, auch in verdünnter Essigsäure. Das Hydrochlorat erhält man je nach der Konzentration der Lösung und je nach Reinheit des Cyanids aus circa 10%iger Salzsäure bald in geschichteten oder auch durchkreuzten Lanzetten, bald in Prismen oder feinen, haarähnlichen, weißen Nadeln.

Das Platindoppelsalz kristallisiert in orangeroten Nadeln, kann jedoch merkwürdigerweise nicht ohne Dissociation mit Wasser gekocht werden, es scheiden sich dann beim Abkühlen der Lösung neben den Nadeln des Platinsalzes die des Hydrochlorats ab. Es bräunt sich von 260° an, schmilzt aber noch nicht bei 290°. Auf dem Platinblech erhitzt, verkohlt es, ohne zu schmelzen.

Das Pikrat, in Eisessiglösung dargestellt, stellt gelbe Prismen vor, die in heißem Eisessig leicht löslich sind. Es zeigt von 180° an fortschreitende Bräunung und schmilzt bei 208° unter Zersetzung.

Das Chromat fällt aus der schwefelsauren, mit Kaliumbichromat versetzten Lösung des Cyanids in Form von durchsichtigen, gelben, breiten Prismen.

β-Chinaldincarbonsäure,



Die Verseifung des Nitrils wird am besten mit Alkalien durchgeführt, doch macht dieselbe mindestens ebensolche

Schwierigkeiten, wie die der α-Methyl-β-Cyan-Cinchoninsäure. Beim Erhitzen des Cyanids mit Alkalilösung wird das Cyanid unter Ammoniakabgabe zwar rasch aufgenommen und beim Abkühlen erscheinen feine Nadeln eines Natriumsalzes, welches, abgesaugt und mit Säure genau neutralisiert, eine kristallinische Ausfällung in kleinen wasserhellen, breiten Platten gibt. Sie sind in Alkohol löslich, nicht in Wasser. Der Schmelzpunkt liegt unter 200°, doch gelang es nicht, einen konstanten Schmelzpunkt zu erzielen. Die Substanz kann weder das Cyanid noch die α-Methylchinolin-β-carbonsäure sein, die bei 234° schmilzt. Die gefundene Säure wird dagegen bei 190°—200° flüssig, gibt Gase ab und wird bei 200° wieder fest, um dann oberhalb von 200° wieder zu erweichen. Einen Körper mit ganz gleichen Eigenschaften zeitigte ein Verseifungsversuch mit verdünnter Salzsäure bei 120°. Wegen der geringen Menge der zur Verfügung stehenden Substanz konnten die Verhältnisse nicht aufgeklärt werden. Der Körper löste sich in Alkalien wie in Säuren, vielleicht liegt ein Säureamid oder sogar ein Imid vor. Bei weiterem Erhitzen mit Alkalien gibt er noch Ammoniak ab. Eine volle Verseifung des Cyanids erhält man dagegen durch andauerndes Kochen des Cyanids mit stark konzentrierter Natronlauge für so lange Zeit, bis keine Spur Ammoniak mehr abgegeben wird. Beim Stehenlassen des Ansatzes kristallisiert dann das in der konzentrierter Natronlauge schwer lösliche Natriumsalz der gebildeten Chinaldincarbonsäure aus in Form von weißen, feinen Nadeln. Dieselben wurden abgesaugt, auf dem Tonteller vollkommen von der Lauge befreit, in wenig Wasser gelöst und ganz genau mit verdünnter Salzsäure neutralisiert. Bei intensivem Reiben mit dem Glasstabe erschienen mikroskopisch kleine Prismen. Dieselben, umkristallisiert, zeigen den Schmelzp. 234°. Sie stellen die Chinaldin-β-carbonsäure vor.

Diese Säure ist zuerst von Friedländer und Göhring durch Kondensation von o-Amidobenzaldehyd mit Acetessigester erhalten worden.[1]) Hantzsch stellt den Ester nach Friedländers Methode her unter Vermeidung der Verseifungsgefahr, denn der Ester ist sehr empfindlich gegen Alkalien.[2])

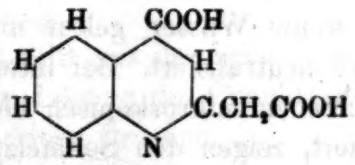
[1]) Ber. 15, 2574; 16, 1833. [2]) Ber. 19, 37.

Auch durch Oxydation von 2,3-Dimethylchinolin mittels Chromsäure ist die Säure gewonnen worden[1]), die ursprünglich als α-Lepidincarbonsäure bezeichnet wurde.

Überführung der β-Chinaldincarbonsäure in Chinaldin.

Die α-Methyl-Chinolin-β-carbonsäure gibt, über ihren Schmelzpunkt erhitzt, Kohlensäure ab und geht dabei in Chinaldin über. Bei dieser Destillation geht ein gewisser Teil der Säure unzersetzt mit über, der durch Alkali aus dem Destillat entfernt werden kann. Der ölige Rückstand wird mit Äther aufgenommen und es hinterbleibt nach dem Verdunsten desselben das charakteristisch riechende Chinaldin. Dasselbe, mit Salzsäure aufgenommen und mit Platinchlorid versetzt, ergibt eine gut kristallinische Fällung, die aus heißem Wasser kristallisiert, als feine, rote Nadeln oder auch Prismen vom Schmelzp. 226° gewonnen werden, d. h. sich als das Platinsalz des Chinaldins erweisen.

Der im Vorhergehenden durchgeführte Abbau der aus dem Diacetonitril und Isatinsäure erhaltenen α-Methyl-β-Cyan-Cinchoninsäure bis zu Chinaldin schließt den Konstitutionsbeweis für die Säure selbst wie für die einzelnen Zwischenglieder, so der α-Methylchinolin-β,γ-dicarbonsäure und des α-Methyl-β-Cyanchinolins ein. Der Verlauf der Kondensation hätte auch ein anderer sein können, wenn auch dieser Fall wenig Wahrscheinlichkeit für sich hatte, es hätte nämlich eine Chinolylessigsäure



entstehen können, welche Art der Umsetzung auch Pfitzinger bei der Kondensation von Isatinsäure mit Acetessigester als möglich diskutierte und deshalb die Konstitution der erhaltenen Dicarbonsäure als nicht ganz sicher offen ließ. Diese Dicarbonsäure ist also als die α-Methyl-Chinolin-β,γ-dicarbonsäure anzusehen.

[1]) Ber. 22, 267.

Condensation von Diacetonitril mit Isatin bei Gegenwart von kohlensaurem Natron.

Wendet man bei der oben beschriebenen Kondensation von Isatin mit Diacetonitril zur Aufspaltung des Isatins zur o-Amidobenzoylameisensäure statt berechneter Menge Ätznatron die entsprechende Menge von kohlensaurem Natron an, so setzt sich während des Erhitzens des Ansatzes ein Nebenprodukt in derben, kleinen, hellen Prismen ab. Noch größer ist die Menge desselben, wenn für Natriumkarbonat Natriumbikarbonat benutzt wird.

Der Körper läßt sich am besten aus Äthylalkohol oder noch praktischer aus Methylalkohol umkristallisieren, muß aber vorher feinst pulverisiert werden, da er sich in Form der erhaltenen derben Kristalle nur sehr schwer löst. Man erhält aus Methylalkohol unter Verwendung von Tierkohle weiße Prismen, die über 285° schmelzen. Sie sind unlöslich in Wasser, löslich in kochendem Alkali unter gleichzeitiger Entbindung vou Ammoniak, löslich in Säuren.

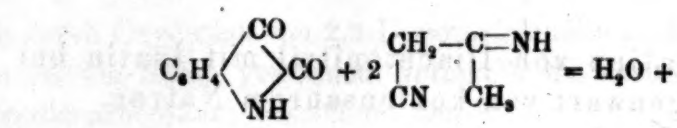
Dasselbe Produkt scheint zu entstehen, wenn Isatin in wäßriger Lösung mit Diacetonitril oder wenn beide Komponenten für sich auf dem Wasserbade erhitzt werden. Der Ansatz verflüssigt sich anfangs und unter NH_3-Entbindung erstarrt derselbe allmählich zu den derben hellen Prismen, die über 285° schmelzen.

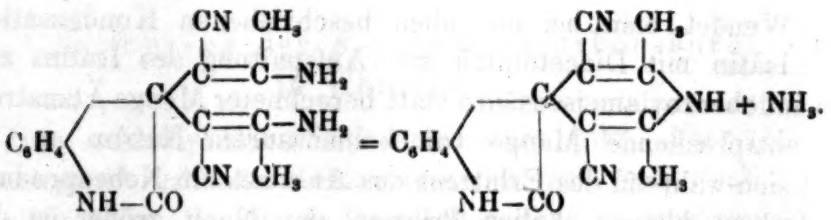
0,1294 g Substanz ergaben 0,3292 g CO_2 und 0,0559 g H_2O.
0,1418 g Substanz ergaben 0,3611 g CO_2 und 0,0608 g H_2O.
0,1444 g Substanz lieferten bei 16° und 755 mm Druck 25,4 ccm N.
0,1025 g Substanz lieferten bei 14° und 795 mm Druck 18,1 ccm N.

	Berechnet für $C_{16}H_{12}ON_4$:	Gefunden: I.	II.
C	69,56	69,38	69,48 %
H	4,35	4,8	4,77 „
N	20,33	20,4	20,37 „.

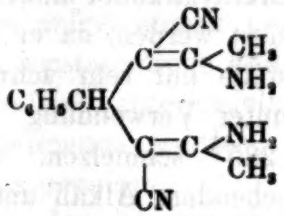
Der Körper zeigt beim Erhitzen mit Natronkalk keinen Chinolingeruch, sondern einen indolähnlichen.

Das Verhalten des Produktes und die Analysenresultate sprechen für folgende Umsetzung:

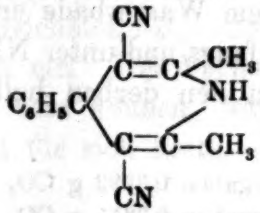




Der Körper würde also die Verquickung eines Indolringes mit einem Pyridinkern vorstellen. Diese Annahme findet eine Stütze darin, daß Diacetonitril und Benzaldehyd unter Kondensation zu einem Benzylidendiamidocrotonsäurenitril



zusammentreten, welches dann unter der Wirkung von konzentrierter Salzsäure oder von Essigsäureanhydrid durch Abgabe von Ammoniak in das Pyridinderivat



übergeführt werden kann.[1]) Die Verhältnisse verlangen jedoch noch eine nähere Behandlung.

Dresden, im April 1903.

---

[1]) Dies. Journ. [2] 52, 101; 56, 124.

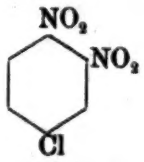
Untersuchungen aus dem organ.-chemischen Institut der Technischen Hochschule zu Dresden.

LX. Über die Einwirkung von Aminen auf Derivate des Trinitro-p-toluidins;

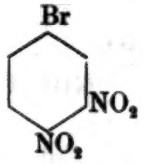
von

A. Sommer.

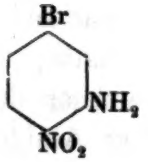
Im Jahre 1876 fand Laubenheimer[1]) die Eigenschaft des Chlordinitrobenzols



eine Nitrogruppe bei der Behandlung mit NH_3 bezw. Alkali gegen den Aminrest oder Hydroxyl auszutauschen. Er hat die hierbei entstehenden Verbindungen untersucht, und den seither öfters bestätigten Satz aufgestellt, daß von Nitrogruppen, die in Orthostellung zueinander stehen, die eine in obigem Sinne labil sei. Man hat daher diese Substitution „Laubenheimersche Reaktion" genannt, indessen ist Laubenheimer nicht der Erste gewesen, welcher einen derartigen Vorgang beobachtete. Vielmehr hat bereits vor ihm Körner[2]) gefunden, daß das Nitro-m-bromnitrobenzol



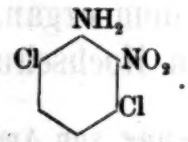
durch Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak in das Bromnitranilin



[1]) Ber. 9, 768; 1826.

[2]) Gazz. chim. ital. 1874, S. 349 u. 353.

übergeht und durch gleiche Behandlung das β-Dinitro-p-dichlorbenzol in ein Dichlornitranilin vom Schmelzp. 66,4°, wahrscheinlich in



Nach ihm hat Austen[1]) im Jahre 1876 aus α-Dinitro-p-dibrombenzol durch dreistündiges Erwärmen mit konzentriertem Ammoniak im Einschlußrohr ein Nitro-p-dibromanilin vom Schmelzp. 75° erhalten.

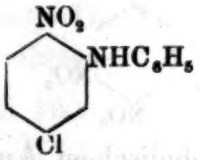
In allen diesen Fällen ist nicht, wie man zunächst erwarten sollte und wie auch Austen zuerst, als er mit unreiner Substanz arbeitete, gefunden zu haben glaubte, das Halogen gegen NH_2 eliminiert worden, sondern die eine, labile Nitrogruppe.

Laubenheimer war nun der Erste, welcher am Chlordinitrobenzol die Reaktion genau studierte.[2]) Durch Einwirkung von kochender Natronlauge erhielt er eine dunkelrote Lösung, aus der er durch Ansäuern mit Schwefelsäure das Chlornitrophenol frei machte. Dasselbe war mit Wasserdämpfen flüchtig und schmolz bei 38,9°. Daß die Gleichung dabei in dem Sinne:

$$C_6H_3Cl(NO_2)_2 + NaOH = C_6H_2Cl.NO_2ONa + NaNO_2 + H_2O$$

verlaufen war, bewies schon der Umstand, daß beim Ansäuern sich reichlich Salpetrigsäure-Gas entwickelte.

Als er statt Natronlauge Anilin verwandte, erhielt er Chlornitrodiphenylamin:

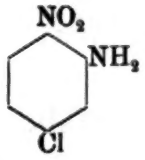


und zwar konnte er nachweisen, daß die Nitrogruppe als salpetrige Säure ausgetreten war und mit überschüssigem Anilin Diazoamidobenzol gebildet hatte; dieses selbst hat er zwar nicht isoliert, jedoch gewann er durch Auskochen mit Salzsäure sein Umsetzungsprodukt Amidoazobenzol, welch letzteres

[1]) Ber. 9, 622, 1828. [2]) Das. 9, 768; 1828.

er durch Überführung ins Platindoppelsalz charakterisieren konnte.

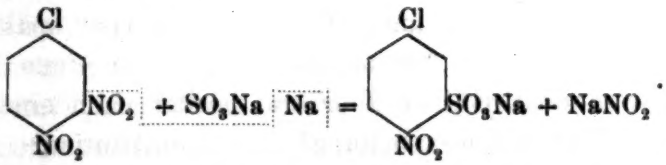
Dann stellte er auf dieselbe Weise mit Ammoniak Chlornitranilin



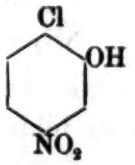
dar und erhielt schließlich auch aus o-Dinitrobenzol mit NaOH das o-Nitrophenol, mit alkoholischem Ammoniak[1]) Orthonitranilin. So war die Aufstellung des Satzes, daß alle Orthodinitroverbindungen in gleicher Weise reagieren, berechtigt.

Er hat noch das Verhalten des Chlordinitrobenzols gegen Amidoderivate studiert und z. B. gefunden, daß Acetamid und Harnstoff beim Einschluß damit nicht wie die übrigen Amine reagieren, sondern unter Zersetzung Chlornitranilin bilden.

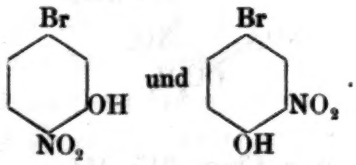
Schließlich hat Laubenheimer[2]) noch gefunden, daß Chlordinitrobenzol auch beim mehrtägigen Kochen mit Natriumsulfit in der Weise reagiert, daß sich chlornitrobenzolsulfosaures Natrium bildet.



Was nun die Konstitution obiger Verbindungen anlangt, so ist darüber zu sagen, daß aus Chlordinitrobenzol nur ein Chlornitrophenol, nämlich

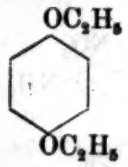


erhalten wird, aus der entsprechenden Bromverbindung aber zwei Isomere, wahrscheinlich

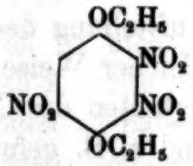


[1]) Ber. 11, 1155. [2]) Das. 15, 507.

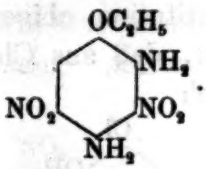
Im Jahre 1878 hat darauf Nietzki[1]) gelegentlich einer Untersuchung über die Nitroderivate der Chinone und Hydrochinone den Diäthyläther des Hydrochinons



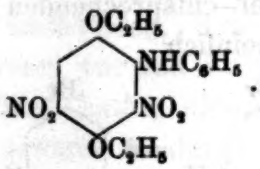
nitriert und dabei ein Di- und ein Trinitroderivat desselben erhalten, welch letzteres notwendig die Konstitution



und infolgedessen orthoständige Nitrogruppen aufweisen mußte. Er schloß den Körper mit alkoholischem Ammoniak ein, und hoffte so, nach der von Salkowski[2]) gegebenen Regel eine Äthoxygruppe durch NH_2 ersetzen zu können. Wider sein Erwarten erhielt er indessen ein Dinitroäthoxyphenylendiamin; es war also nicht nur eine Äthoxygruppe, sondern auch eine Nitrogruppe gegen NH_2 ausgetreten. Der Körper spaltet beim Kochen mit Kalilauge Ammoniak ab, geht in einen Dinitrotrioxybenzolmonoäthyläther über und besitzt nach einer später (1892) angestellten Untersuchung[3]) die Konstitution:



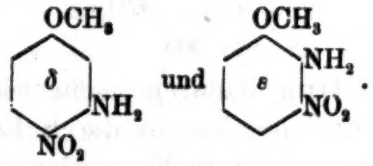
Wendet man statt Ammoniak Anilin an, so bleiben beide Äthoxygruppen intakt und es bildet sich ein Dinitrodiäthoxydiphenylamin:



[1]) Ber. 11, 1448; Ann. Chem. 215, 154.
[2]) Ber. 4, 873. [3]) Das. 25, 283.

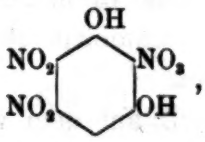
Merkwürdigerweise wird auch das Anilin durch Kochen mit Kalihydrat als solches ausgetrieben, indem sich ein Dinitrotrioxybenzoldiäthyläther bildet.

Bantlin[1]) ließ auf zwei von ihm neu dargestellte, vom m-Nitrophenol derivierende Dinitranisole Ammoniak einwirken und erhielt die Nitranisidine

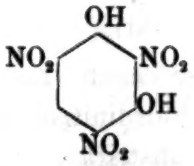


Durch Behandlung derselben mit rauchender HNO_3 kam er zur Styphninsäure, deren Konstitution er freilich falsch deutete, wie ihm später Nölting[2]) eben mit Hilfe jener Laubenheimerschen Regel nachwies:

Bantlin nahm für die Styphninsäure das Schema an:



da er sie aus m-Nitrophenol gewonnen hatte. In diesem Falle müßte aber, wie Nölting annimmt, nach der zitierten Regel eine Nitrogruppe durch NH_2 ersetzbar sein, oder der Diäthyläther der Styphninsäure mußte beim Einschluß mit NH_3 ein Triamidodinitrobenzol liefern. Da ein solches sich nicht bildet, sondern ein Trinitro-m-phenylendiamin entsteht, hält Nölting die symmetrische Formel

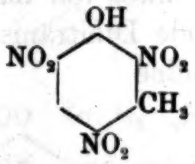


für erwiesen. Zweifellos hatte daher bei der von Bantlin beobachteten Bildung der Styphninsäure aus m-Nitrophenol und rauchender Salpetersäure die letztere eine Nitrogruppe in Hydroxyl verwandelt und dann von neuem nitrierend gewirkt.

Einen anderen solchen apagogischen Beweis mittels des Ausbleibens der Laubenheimerschen Reaktion giebt Nölting[3]) gelegentlich einer Untersuchung über nitrierte Kresole.

[1]) Ber. 11, 2099 ff. [2]) Das. 17, 260. [3]) Das. 15, 1863.

Von den Kresolen liefert bekanntlich nur eins, nämlich das m-Kresol, durch direktes Behandeln mit Salpeter-Schwefelsäure eine Trinitroverbindung. Daß derselben die symmetrische Formel

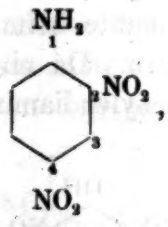


zukomme, hat Nölting dadurch nachgewiesen, daß er den Methyläther herstellte und daraus durch Einschluß mit Ammoniak nur ein Trinitro-m-toluidin gewinnen konnte. —

Ferner sind an dieser Stelle zu erwähnen die Arbeiten von Henriques[1]) und Hepp[2]) über Polynitroverbindungen des Phenols bezw. des Benzols.

Als der erstere sein δ-Trinitrophenol zufälligerweise mit Ammoniak stehen ließ, ging es in eine rote, gut kristallisierende Verbindung vom Schmelzp. 202° über, die sich als Dinitroamidophenol erwies.

Hepp hingegen erhielt mit dem von ihm, wenn auch nur in unreinem Zustande, zuerst hergestellten 1,2,4-Trinitrobenzol das damals bereits bekannte Dinitranilin vom Schmelzp. 175° und der Konstitution



während auffallenderweise nach Laubenheimer aus dem analog konstituierten Chlordinitrobenzol die in 2 situierte Nitrogruppe gegen NH_2 austritt.

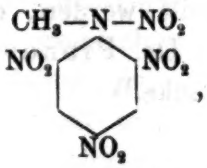
In gleicher Weise erhielt Hepp aus γ-Trinitrotoluol γ-Dinitrotoluidin und γ-Dinitrotolylphenylendiamin, aus β-Trinitrotoluol β-Dinitrotoluidin. —

In neuerer Zeit hat besonders Romburgh viel über Polynitroverbindungen, zumal solche von alkylierten Aminen,

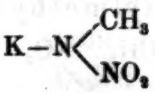
[1]) Ann. Chem. 215, 321 ff. (329, 334).
[2]) Ann. Chem. 215, 344.

gearbeitet. Aus seinen interessanten Untersuchungen sei hier nur einiges erwähnt.

Bei der allmählichen Nitrierung des Methylanilins entstand zuletzt ein Produkt, das sowohl von seinen Entdeckern, als auch ganz allgemein für Pentanitromethylanilin angesehen wurde. Romburgh war nun der erste, welcher nachwies, daß alkylierte Amine bei der allmählichen Nitrierung schließlich eine Nitrogruppe in die Seitenkette aufnehmen und so in alkylierte Nitramine übergehen. Daß z. B. das sogenannte Tetranitromethylanilin nichts anderes sei als Trinitrophenylmethylnitramin,



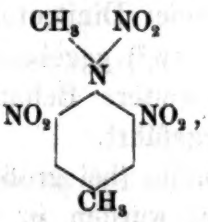
hat er dadurch nachgewiesen, daß er die Kaliumverbindung des Methylnitramids



herstellte und mit Pikrylchlorid umsetzte, wodurch er einen dem eben genannten völlig identischen Körper erhielt.

Auch Romburgh hat bei einigen Körpern Anwendung von der Laubenheimerschen Reaktion gemacht. —

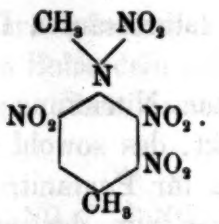
Nitriert man nun Dimethyl-p-toluidin nach Romburgh[1]) in der Wärme, so erhält man das Nitramin



welches früher schon von Gattermann erhalten, aber als Trinitromethyltoluidin angesehen worden war.

Verfährt man dagegen nach einer Vorschrift von Pinnow[2]) zuerst in der Kälte, dann bei immer steigender Temperatur unter sogleich zu erörternden Umständen, so entsteht schließlich der Körper

[1]) Ber. 29, 1015. [2]) Das. 30, 837 ff.

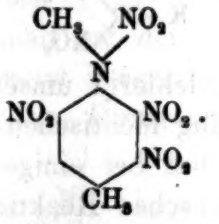


Derselbe enthält zwei Nitrogruppen in o-Stellung und besitzt ebenso wie das freie Trinitromethyltoluidin in hohem Maße die Eigenschaft nach der Laubenheimerschen Regel mit Aminen zu reagieren.

Im folgenden sollen die Ergebnisse einiger hierauf beruhender Studien mitgeteilt werden, die zunächst durch die Untersuchungen des Hrn. Dr. Pinnow angeregt wurden, dem ich dafür verbindlichst danke.[1])

I. Einwirkung von Aminen auf Trinitrotolylmethylnitramin.

Trinitrotolylmethylnitramin,



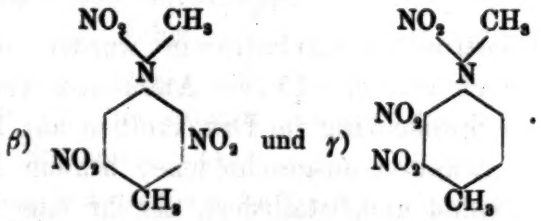
Zur Gewinnung des Nitramins diente nicht die zuerst von Pinnow angewandte, komplizierte Methode, sondern es wurde zunächst das Gemisch zweier Dinitrotolylmethylnitramine nach einer ebenfalls von Pinnow[2]) gegebenen Vorschrift hergestellt und dieses dann durch weitere Behandlung in das Trinitrotolylmethylnitramin übergeführt.

33 g Dimethyl-p-toluidin (bei größerem Ansatz verschlechterte sich die Ausbeute) wurden in 180 ccm konzentrierter Schwefelsäure gelöst und bei möglichst niederer Temperatur (dieselbe darf nicht über 0° steigen) allmählich mit 35 g Sal-

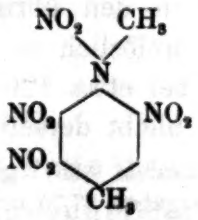
[1]) In neuester Zeit hat Lobry de Bruyn (Ber. 27, R. 737) übrigens festgestellt, daß auch p-Dinitrobenzol analog der o-Verbindung eine Nitrogruppe abspalten kann — wenn auch schwieriger —; ein Beispiel für die öfters beobachtete Ähnlichkeit im Verhalten der o- und p-Verbindungen.

[2]) Dies. Journ. [2] 62, 505 ff.

petersäure vom spezifischen Gewicht 1,4, welche mit dem gleichen Volumen konzentrierter Schwefelsäure verdünnt ist, unter stetigem Umrühren nitriert. Dabei tritt eine Nitrogruppe in den Kern. Das Reaktionsprodukt wird in mit Eis versetztes Wasser gegossen, wobei die Temperatur nicht über 20° steigen darf, und mit 100 ccm Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1,4 in mehreren Portionen versetzt. Nachdem ca. $^1/_4$ der Säure hinzugefügt ist, wirft man in die Lösung einige Kristalle Natriumnitrit, und läßt darauf den Rest zufließen. Die geringe Menge salpetriger Säure leitet die Reaktion ein; die Salpetersäure verbrennt eine der an N gebundenen Methylgruppen, wodurch sie selbst immer wieder zu HNO_2 reduziert wird. Ohne den Zusatz von Natriumnitrit wird der Prozeß verlangsamt und die Ausbeute wesentlich geringer. Nach der oben zitierten Vorschrift ist der Prozeß nach 2—3 tägigem Stehen vollendet. Ich habe indessen gefunden, daß man zu weit besseren Ausbeuten, und zwar in etwa 6 Stunden, gelangt, wenn man von einem kräftigen Rührwerk Gebrauch macht. Dabei entweichen anfangs Ströme von salpetriger Säure, und allmählich scheidet sich ein reichlicher feinkörniger Niederschlag von rotbrauner Farbe ab. Derselbe stellt ein Gemisch zweier isomerer Dinitrotolylmethylnitramine dar, nämlich



Durch weitere Nitrierung gehen dieselben in ein einheitliches Produkt, und zwar in



über. Dabei verfährt man zweckmäßig wie folgt:

Das Gemisch der Dinitroverbindungen wird getrocknet

und in das doppelte Gewicht Valentiner Salpetersäure (spez. Gew. 1,5) eingetragen. Dabei treten ganze Wolken brauner Dämpfe auf, und die Säure gerät in gelindes Sieden, in welchem man sie so lange erhält, als sich noch solche Dämpfe reichlich entwickeln. Nach dem Erkalten wird auf Glaswolle abgesaugt und mit Eisessig, danach mit Wasser gewaschen. Harte Kristalle, nach Umkristallisieren aus Eisessig fast weiß, Schmelzpunkt wie[1]) angegeben 156,5°.

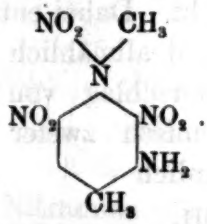
0,1213 g Substanz ergaben 24,9 ccm N bei 15° und 739 mm Druck.

	Berechnet für $C_8H_7N_5O_8$:	Gefunden:
N	23,25	23,38 %.

Die aus dem Nitramin entstehenden Amine, einschließlich des zunächst zu beschreibenden, haben keinen basischen Charakter und sind auch in konzentrierten Mineralsäuren völlig unlöslich.

Einwirkung von Ammoniak.

Dinitromethylnitramidotoluidin,



5,8 gr Trinitrotolylmethylnitramin wurden mit 58 ccm Alkohol angerieben und mit 15 ccm Ammoniak von 0,91 spec. Gewicht etwa 1 Stunde lang im Druckkolben auf 100° erhitzt. Die nach dem Erkalten ausgeschiedene, braune Masse wird so lange aus Alkohol umkristallisiert, als ihr eine intensiv rot gefärbte Substanz anhaftet. Braungelbe rechteckige Tafeln vom Smp. 178—178,5°, die sich sehr leicht in heißem Eisessig und Aceton, ziemlich leicht in den übrigen heißen organischen Solventien lösen. Ganz unlöslich in Ligroïn. Vierstündiges Erhitzen mit Ammoniak bei etwa 120° veränderte den Körper nicht; der Schmelzpunkt bleibt derselbe.

I. 0,2350 g Substanz ergaben 0,3077 g CO_2 und 0,0799 g H_2O.

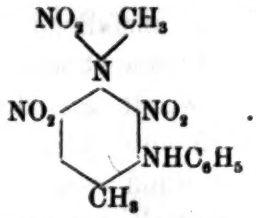
II. 0,2533 g Substanz ergaben 57,75 ccm N bei 23,5° und 762 mm Druck.

[1]) Ber. 30, 838.

	Berechnet für $C_9H_9O_6N_5$:	Gefunden: I.	II.
C	35,42	35,71	—
H	3,32	3,78	—
N	25,83	—	26,12 %.

Einwirkung von Anilin.

Dinitronitramidomethyl-phenyltoluidin,



3 gr (=1 Mol.) Trinitrotolylmethylnitramin[1]) wurden mit etwa 3 gr (3 Mol.) Anilin übergossen; nach einigem Stehen erfolgt bereits Reaktion. Es ist jedoch zweckmäßiger, die Mischung von vornherein mit etwa 20 ccm Alkohol zu versetzen und mäßig zu erwärmen. Alsbald geht die Masse unter lebhaftem Kochen in Lösung. Man läßt die Reaktion vorübergehen und kühlt ab. Zunächst erfolgt keine Ausscheidung; reibt man aber nur wenig mit einem scharfkantigen Glasstab, so erstarrt das Ganze sofort zu einem Kristallbrei, der abgesaugt und mehrmals aus absolutem Alkohol umkristallisiert wird. Schöne derbe, würfelförmige Kristalle von hellbrauner Farbe, starkem Reflex und ähnlichen Löslichkeitsverhältnissen wie bei obigem Körper; ganz leicht löslich in Essigäther. Schmelzp. 134°.

I. 0,1396 g Substanz ergaben 0,2490 g CO_2 und 0,0530 g H_2O.
II. 0,1126 g Substanz ergaben 19,4 ccm N bei 13,5° und 752 mm Druck.

	Berechnet für $C_{14}H_{13}N_5O_6$:	Gefunden: I.	II.
C	48,42	48,65	—
H	3,75	4,22	—
N	20,17	—	20,10 %.

Wenn sich nun hier die Reaktion in dem Sinne vollziehen sollte, wie es Laubenheimer annahm, so müßte eine

[1]) Im folgenden öfters kurz als „Nitramin" bezeichnet.

Nitrogruppe als salpetrige Säure abgespalten worden sein; diese aber würde mit vorhandenem Anilin Diazoamidobenzol liefern. Dasselbe müßte in diesem Falle in der Mutterlauge enthalten sein, da es in absolutem Alkohol ganz leicht löslich ist. Zu dessen Isolierung wurde die Mutterlauge mit Natronlauge versetzt, wobei sich dieselbe tiefrot färbte: ein Zeichen, daß sich die charakteristische Natriumverbindung des Diazoamidobenzols gebildet hatte. Diese letztere wurde mit viel Wasser zersetzt, der hierbei ausfallende hellgelbe Niederschlag in Alkohol gelöst und nochmals ebenso behandelt. Das nunmehr erhaltene Produkt wurde aus Ligroïn umkristallisiert und wies den Schmelzp. 95—96° (Diazoamidobenzol: 98°) auf; ein ganz reines Produkt stand von vornherein nicht zu erwarten; es sollte nur ermittelt werden, ob sich in der Tat Diazoamidobenzol (und nicht Amidoazobenzol) gebildet hatte. Von dem so erhaltenen Körper wurde eine Diazostickstoffbestimmung mit dem Mehner'schen Apparat[1]) vorgenommen; dieselbe gab zwar kein genaues Resultat — dem unreinen Zustand der Substanz entsprechend — läßt aber immerhin mit Sicherheit auf Diazoamidobenzol schließen.

0,1632 g Substanz ergaben 18,5 ccm Diazostickstoff bei 14,5° und 760 mm Druck.

	Ber. für $C_6H_5N{-}N{-}\underset{H}{N}C_6H_5$:	Gefunden:
N_3	14,2	15,33 %

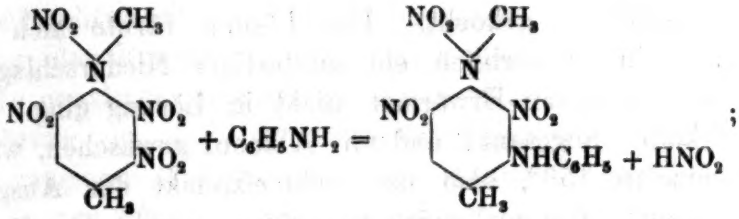
Der Körper verpufft auf dem Platinblech. Durch Behandeln des Nitramins mit überschüssigem Anilin und Salzsäure konnten Kristalle von salzsaurem Amidoazobenzol erhalten werden.

Ein fernerer Beleg für die Abspaltung salpetriger Säure wird weiter unten gelegentlich der Bildung von Dichlordiazoamidobenzol gegeben werden.

Es unterliegt demnach keinem Zweifel, daß sich die Reaktion in diesem Sinne vollzieht:

---

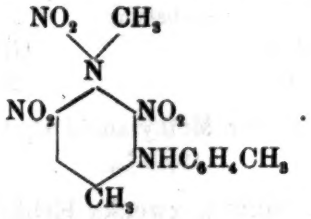
[1]) Dies. Journ. [2] 63, 309.



$$2C_6H_5NH_2 + HNO_2 = C_6H_5N{=}N{-}\underset{H}{N}C_6H_5 + 2H_2O.$$

Einwirkung von p-Toluidin.

Dinitronitramidomethyl-p-tolyltoluidin,



Analog erhalten. Aus Alkohol und Aceton dunkel orangerote Nadeln vom Schmelzp. 184° und ähnlichen Löslichkeitsverhältnissen wie beim Anilid; nur ist es in Alkohol noch weniger löslich als dieses, welcher Umstand die Reinigung vom Diazoprodukt erleichtert.

I. 0,1445 g Substanz ergaben 0,2649 g CO_2 und 0,0601 g H_2O.
II. 0,1126 g Substanz ergaben 19,1 ccm N bei 739 mm Druck und 15°.

	Berechnet für $C_{15}H_{15}N_5O_6$:	Gefunden: I.	II.
C	49,87	49,99	—
H	4,17	4,62	—
N	19,40	—	19,31 %.

o-Toluidin, ebenso mit dem Nitramin angesetzt, lieferte nur Schmieren, die selbst bei dreiwöchentlichem Stehen nicht erhärteten.

Einwirkung von Methylanilin.

Es wurde nun in anologer Weise versucht, statt Toluidin das isomere Methylanilin einwirken zu lassen. Merkwürdigerweise ergaben diese Versuche nur negative Resultate.

3 gr Nitramin wurden in Alkohol zerrieben, mit 4 gr Monomethylanilin erwärmt und dann etwa $^1/_2$ Stunde lang auf

dem Wasserbade gekocht. Die Lösung färbte sich zwar dunkel, allein es verblieb ein sandartiger Niederschlag, der auch beim längeren Erwärmen nicht in Lösung ging. Nach dem Erkalten abgesaugt und mit Alkohol gewaschen, wies er den Schmelzp. 156°, also den Schmelzpunkt der Ausgangssubstanz, auf. Um auf diese zu prüfen, wurde das Produkt mit Anilin versetzt; es reagierte damit wie das Nitramin und ergab dessen Anilid vom Schmelzp. 134°. Außerdem wurde der N-Gehalt ermittelt.

0,1246 g Substanz ergaben 24,0 ccm N bei 14° und 770 mm Druck.

	Berechnet für Ausgangssubstanz $C_8H_7N_5O_8$:	Gefunden:
N	23,25 %	22,96 %.

Berechnet für Methylanilid $C_{15}H_{15}N_5O_8$:

N	19,40 %.

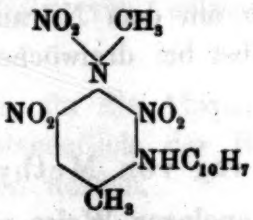
Ferner wurde versucht, zwecks Erhöhung der Temperatur in amylalkoholischer Lösung zu arbeiten; 1. Mol. Nitramin wurde mit 3 Mol. Methylanilin zusammengebracht (wobei keine Reaktion eintritt), mit Amylalkohol übergossen und eine Stunde lang in gelindem Sieden erhalten: Das Endprodukt war ganz dasselbe wie beim vorigen Versuch, zeigte den Schmelzp. 156° sowie gleichen Stickstoffgehalt.

0,1132 g Substanz ergaben 22,7 ccm N bei 15° und 739 mm Druck.

Berechnet:	Gefunden:
23,25	22,84 %.

Einwirkung von β-Naphtylamin.

Dinitronitramidomethyl-β-Naphtyltoluidin,



Aus Alkohol: Goldgelbe Blättchen vom Schmelzp. 131°.

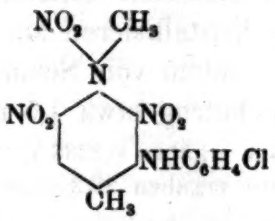
0,1332 g Substanz ergaben 20,7 ccm N bei 15° und 750 mm Druck.

	Berechnet für $C_{15}H_{15}N_5O_6$:	Gefunden:
N	17,60	17,96 %.

α-Naphtylamin wirkt ebenfalls ein, jedoch unter Schmierenbildung; das Produkt konnte nicht isoliert werden.

Je negativer ein Amin ist, um so schwieriger erfolgt seine Einführung in das Trinitrotolylmethylnitramin. Beispielsweise reagieren Tribromanilin und Harnstoff überhaupt nicht damit[1]); nur schwierig und in verschwindender Ausbeute kann ein Produkt mit Anthranilsäure erhalten werden. Dagegen wirkt p-Chloranilin verhältnismäßig leicht ein.

Dinitronitramidomethyl-p-chlorphenyltoluidin,

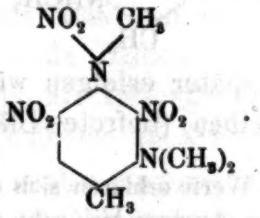


3 g Nitramin wurden mit Alkohol angerieben und zu der Suspension 5 g p-Chloranilin gegeben. Kocht man dieses Gemisch unter zeitweiligem Zufügen von Alkohol, so entsteht um die Kristalle des Chloranilins herum allmählich tief-dunkelrote Lösung. In etwa $^1/_2$ Stunde ist alles gelöst. Nach dem Erkalten wird abgesaugt, mehrere Mal mit Alkohol gewaschen und aus einem Gemisch von gleichen Teilen Alkohol und Aceton umkristallisiert. Eigelbe Nadeln vom Schmelzp. 193°, wenig löslich in Alkohol, Benzol, Ligroïn, leichter in warmem Aceton.

Versetzt man die Lösung des Wasch-Alkohols mit Wasser, so fallen gelbe Flocken, welche mit Salzsäure gekocht, lebhaft Stickstoff entwickeln. Aus Benzol + Ligroïn umkristallisiert, stellen sie ockerfarbige Nadeln vom Schmelzp. 124,5°, also reines Dichlor-(4,4′)diazoamidobenzol dar.

Einwirkung von Dimethylamin.

Dinitronitramidomethyl-dimethyltoluidin,



[1]) Beim Schmelzen damit erfolgt Zersetzung.

Dimethylamin in alkoholischer Lösung mit Trinitrotolylmethylnitramin zusammengebracht, wirkt nur träge ein, leicht aber bei 100° unter Druck.

3 gr Nitramin werden mit etwa 15 ccm Alkohol angerieben und zusammen mit 3 g einer 33%igen alkoholischen Lösung von Dimethylamin im Einschlußrohr 20 Minuten lang auf dem Wasserbade erhitzt. Das Rohr wird noch vor dem völligen Erkalten vorsichtig geöffnet und der Inhalt in ein Becherglas entleert. Die schwarzen Schmieren erstarren nach einiger Zeit zu braunen verschmierten Kristallen, welche indessen nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Alkohol rein werden und dann bronzegelbe Nadeln vom Schmelzp. 126°—127° darstellen. Die Ausbeute betrug etwa 1,5 g.

I. 0,1538 g Substanz ergaben 0,2236 g CO_2 und 0,0539 g H_2O.

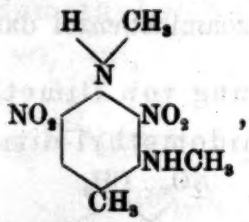
II. 0,1457 g Substanz ergaben 29,2 ccm N bei 18° und 743 mm Druck.

III. 0,0879 g Substanz ergaben 17,15 ccm N bei 10,5° und 749 mm Druck.

	Berechnet für $C_{10}H_{12}N_6O_6$:	Gefunden: I.	II.	III.
C	40,13	39,65	—	—
H	4,34	3,93	—	—
N	23,41	—	23,08	23,00%.[1])

Methylamin

wirkt in der Kälte ebenfalls nur wenig auf das Nitramin ein; in der Wärme unter Druck aber spaltet es die Nitrogruppe in der Seitenkette ab — ein Vorgang, den Romburgh[2]) beim Tetranitrophenylmethylnitramin beobachtete — und es bildet sich teilweise das Produkt



dessen Beschreibung später erfolgen wird. Die charakteristischen Kristalle desselben (tiefrote Blättchen) waren sowohl

[1]) Die zu niedrigen Werte erklären sich dadurch, daß die Substanz, besonders gegen Ende der Analyse hin, sehr schwer verbrennt.

[2]) Rec. trav. 8, 1/11.

mit bloßem Auge als auch besonders unter dem Mikroskop deutlich zu erkennen, eine Trennung war aber unmöglich, umsoweniger als der eben genannte Körper in zwei Modifikationen sich bildet, wie ebenfalls später gezeigt werden wird.

Einwirkung von Phenylhydrazin.

Mit Phenylhydrazin reagiert das Trinitrotolylmethylnitramin in verschiedener Weise, je nachdem auf 1 Mol. davon 2 oder 4 Mol. Phenylhydrazin angewandt werden. Während im ersten Falle ein nicht zu trennendes Gemisch resultierte, wurde im zweiten ein Körper erhalten, der aus Alkohol und etwas Xylol wiederholt umkristallisiert, hellgelbe, seidenartig glänzende Nadeln darstellte, welche bei 174° unter plötzlicher Zersetzung schmolzen. Beide Ansätze entwickelten stürmisch große Mengen von N, welcher, gemessen, etwa $^3/_4$ des im angewandten Phenylhydrazin enthaltenen betrug, während die resultierende Lösung stark und deutlich nach Benzol roch.

Die erhaltene Substanz ist sehr schwer löslich in Alkohol, Aceton, mäßig in Benzol, unlöslich in Ligroïn, verhält sich vollkommen neutral selbst kochenden Säuren oder Alkalien gegenüber und lieferte bei der Verbrennung folgende Werte, welche denen des zu erwartenden Phenylhydrazinderivates gegenübergestellt werden:

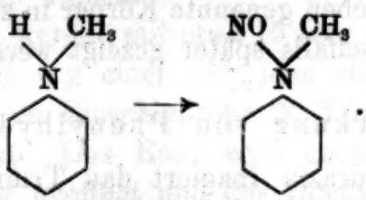
I. 0,1025 g Substanz ergaben 0,1922 g CO_2 und 0,0360 g H_2O.
II. 0,0986 g Substanz ergaben 0,1850 g CO_2 und 0,0335 g H_2O.
III. 0,0623 g Substanz ergaben 13,4 ccm N bei 13,5° und 767 mm Druck.

	Berechnet für $C_{14}H_{14}N_6O_6$:	Gefunden: I.	II.	III.
C	46,40	51,14	51,17	—
H	3,87	3,92	3,78	—
N	23,2	—	—	25,60 %.

Die Analyse liefert also von dem zu erwartenden Produkt gänzlich abweichende Zahlen. Eine Molekulargewichtsbestimmung mit Phenol als Lösungsmittel führte, aus weiter unten zu erörtenden Gründen, zu keinem Resultat.

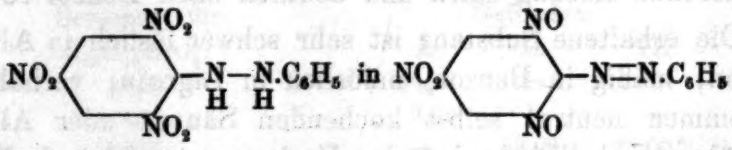
Es wurde nun zunächst angenommen, das überschüssige Phenylhydrazin habe die Nitrogruppe in der Seitenkette eliminiert. In diesem Falle hätte die entstehende Methylamido-

gruppe, wie später gezeigt werden wird, leicht mit HNO_2 ein Nitrosamin bilden müssen, nämlich:



Um daraufhin zu prüfen, wurde etwas von dem Reaktionsprodukt in warmem Eisessig gelöst, mit 2 Mol. $NaNO_2$ versetzt und nach dem Erkalten in Wasser gegossen. Es resultierte indessen dabei die reine unveränderte Ausgangssubstanz, also kann in dem Körper keine Imidgruppe vorhanden sein.

Nun haben Willgerodt und Ferko[1]) gefunden, daß das zuerst von E. Fischer[2]) dargestellte Pikrylphenylhydrazin durch Kochen mit Eisessig oder Mineralsäuren in Dinitrosomononitroazobenzol, und zwar vermutlich:



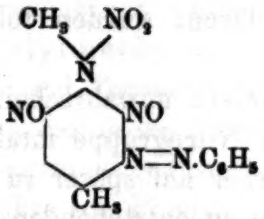
übergeht, ohne daß die genannten Forscher aufklären konnten, wieso zwei Sauerstoffatome entfernt wurden; eines davon war jedenfalls mit 2 an N gebundenen Wasserstoffatomen als Wasser ausgetreten, während das andere nur durch Einwirkung eines Mol. des Körpers selbst entfernt worden sein konnte. In der Tat fand sich in der Mutterlauge eine andere, nicht näher untersuchte Substanz vor.

Nimmt man nun die Bildung eines analogen Dinitrosokörpers im vorliegenden Falle an, so stimmen nicht nur die Analysen in ausgezeichneter Weise auf einen solchen, sondern auch alle anderen beobachteten Vorgänge finden eine befriedigende Erklärung.

Der hiernach resultierende Körper würde statt des zuerst erwarteten Hydrazobenzolderivates zunächst die Formel besitzen müssen:

---

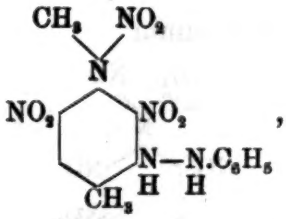
[1]) Dies. Journ. [2] 37, 347.
[2]) Ann. Chem. 190, 132.



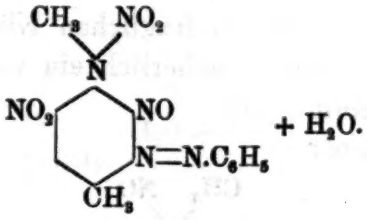
In welchen Stellungen die Nitrosogruppen stehen, sei vorläufig noch dahin gestellt.

	Berechnet für $C_{14}H_{12}N_6O_4$:	Gefunden: 1.	2.	3.
C	51,22	51,14	51,17	—
H	3,66	3,92	3,78	—
N	25,61	—	—	25,60 %.

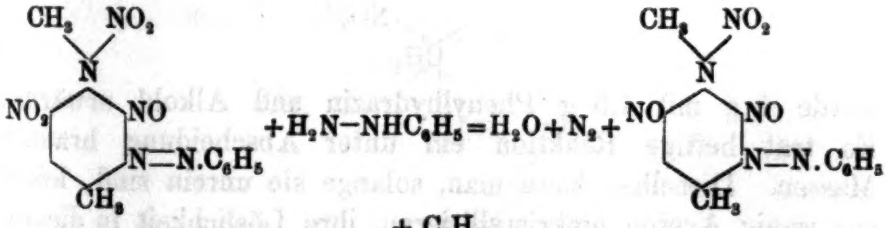
Nehmen wir an, es habe sich zunächst durch Einwirkung von 1 Mol. Phenylhydrazin ein Hydrazobenzol von diesem Schema gebildet:



so würde daraus dann das Nitrosoazobenzol durch Wasseraustritt entstehen:



Auf dieses wirkt ein ferneres Mol. Phenylhydrazin reduzierend ein:

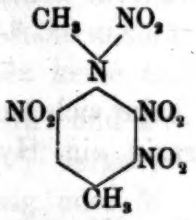


wobei die Stellung der Nitrosogruppen immer noch willkürlich angenommen ist.

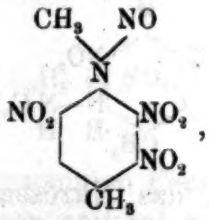
Um diese aufzuklären, wurden folgende Betrachtungen angestellt:

Es ist von vornherein unwahrscheinlich, daß die in der Seitenkette befindliche Nitrogruppe intakt bleibt; denn eliminiert man dieselbe vorher auf später zu erörternde Weise und führt man dann in den so entstehenden Körper Phenylhydrazin ein, so bildet sich ein Hydrazobenzol und kein Nitrosoprodukt. Dasselbe wird ebenfalls weiter unten beschrieben werden.

Geht man ferner statt von dem Nitramin

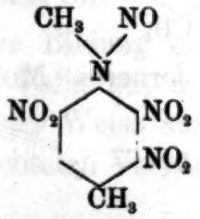


vom entsprechenden Nitrosamin



welches leicht zu beschaffen ist, aus, so müßte ein solcher Ansatz für den Fall, daß im fraglichen Körper die Nitramingruppe noch intakt wäre, sicherlich ein von diesem verschiedenes Produkt liefern.

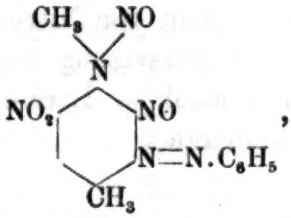
Von dem Körper



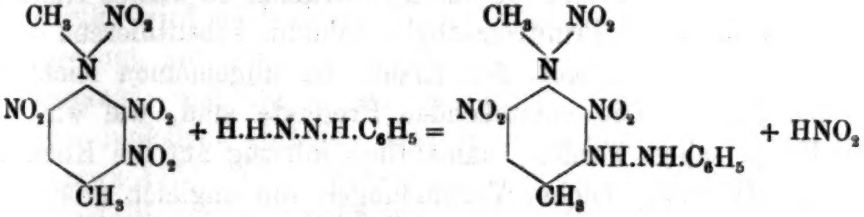
wurde 1 g mit 1,5 g Phenylhydrazin und Alkohl erwärmt. Es trat heftige Reaktion ein unter Abscheidung brauner Massen. Dieselben kann man, solange sie unrein sind, leicht aus wenig Aceton umkristallisieren, ihre Löslichkeit in diesem Solvens nimmt indessen mit zunehmender Reinheit ab, und schließlich muß man etwas Xylol zufügen, um sie zur Lösung

zu bringen. — Es resultiert genau dasselbe Produkt wie mit Trinitrotolylmethylnitramin, seidenglänzende Nadeln vom Schmelz- und Zersetzungspunkt 174°.

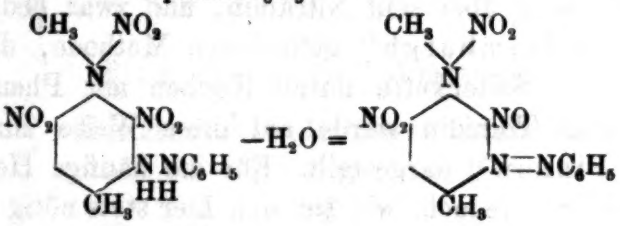
So ist es erwiesen, daß es die Nitrogruppe der Seitenkette ist, welche zur Nitrosogruppe reduziert wird, und zwar dürfte dem Einwirkungsprodukte von Phenylhydrazin auf das Trinitrotolylmethylnitramin sowie auf das entsprechende Nitrosamin die Formel zukommen:

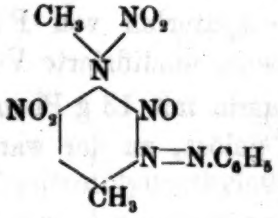


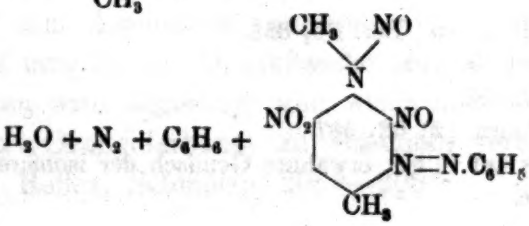
während der Vorgang bei der Bildung desselben etwa folgendermaßen zu erklären wäre:



$$2HNO_2 + \begin{matrix}H_2N.NHC_6H_5\\H_2N.NHC_6H_5\\H_2N.NHC_6H_5\end{matrix} = 4H_2O + 8N + 3C_6H_6;$$







Somit würden auf 2 Mol. Nitramin insgesamt 7 Mol. Phenylhydrazin einwirken, von deren 14 Stickstoffatomen 10, + 2, von 2 Mol. HNO_2 herrührend, entweichen; von den angewandten 8 Mol. Phenylhydrazin also etwa $^3/_4$ des darin enthaltenen Stickstoffs, wie auch der Versuch ergeben hatte.

Offenbar ist das, was Willgerodt und Ferko durch Kochen mit Säuren erreichten, hier durch die Einwirkung eines Überschusses von Phenylhydrazin bewirkt worden. Mit der Annahme der Anwesenheit von Nitrosogruppen im Körper läßt sich seine plötzliche Zersetzung beim Schmelzen, sowie sein Verhalten gegen Phenol — Liebermannsche Nitrosoreaktion[1]) — gut vereinbaren.

II. Einwirkung von Aminen auf Trinitromethyl-p-toluidin.

Wie auf das Trinitrotolylmethylnitramin, so wirken Amine auch auf das freie Trinitromethyl-p-toluidin substituierend ein, und zwar vollzieht sich der Ersatz im allgemeinen leichter als bei jenem. Die entstehenden Produkte sind, wie wir in der Folge sehen werden, namentlich inbezug auf die Konstitutionsaufklärung solcher Verbindungen von ungleich größerer Wichtigkeit als die aus dem Nitramin erhaltenen.

Die Darstellung des Trinitromethyl-p-toluidins gelingt nur auf dem Umwege über sein Nitramin, und zwar bedient man sich der von Romburgh[2]) gefundenen Methode, die Nitrogruppe in der Seitenkette durch Kochen mit Phenol abzuspalten. Das Toluidin wurde auf diese Weise zum ersten Male von Pinnow[3]) dargestellt. Für die häufige Herstellung größerer Mengen jedoch, wie sie sich hier stets nötig erwiesen, befolgt man zweckmäßig eine späterhin von Pinnow[4]) für einen analogen Prozeß[5]) gegebene, modifizierte Vorschrift.

Danach werden 20 g Nitramin mit 13 g Phenol in 80 ccm Amylalkohol unter Erwärmen gelöst, zu der warmen Lösung

---

[1]) Vergl. Pinnow, Ber. 30, 833.
[2]) Rec. trav. 5, 240.
[3]) Ber. 30, 838.
[4]) Dies. Journ. [2] 62, 507.
[5]) Für das auf S. 521 erwähnte Gemisch der isomeren Dinitrotolylmethylnitramine.

ein Gemisch von 6 ccm Amylalkohol + 3 ccm konzentrierter Schwefelsäure gegeben, und das Ganze 6 Stunden lang, unter Anwendung eines Luftkühlrohres, in gelindem Sieden erhalten. —

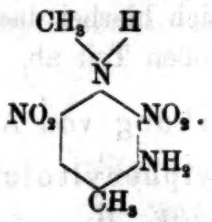
Setzt man den Siedepunkt durch Zufügen von etwas Alkohol herab, oder wendet man Butylalkohol an, so löst sich das Trinitrotolylmethylnitramin weder auf, noch wird es auch bei mehrstündigem Kochen wesentlich verändert.

Andererseits erzielt man ebenfalls ein negatives Resultat, wenn man das Lösungsmittel ganz wegläßt und mit Phenol allein arbeitet. 4 g Nitramin wurden im Ölbad mit 8 g Phenol je auf 160°, 150° und 145° 2 Stunden lang erhitzt, ohne daß etwas anderes als Schmieren resultierten. Als bei einem weiteren Versuche mit der Temperatur etwas höher gegangen wurde, erfolgte explosionsartige Zersetzung.

Das nach der von mir gewählten Vorschrift entstandene Produkt wird nach dem völligen Erkalten des Lösungsmittels abgesaugt, mit möglichst wenig Alkohol gedeckt, dieser wieder abgesaugt, und das so oft wiederholt, bis die Lösung nicht mehr dunkelrot abläuft. Das so erhaltene Produkt schmilzt bei etwa 115°—125° (während das reine, aus Alkohol + Äther umkristallisierte den Schmelzp. 129° aufweist), ist aber für die folgenden Versuche von völlig ausreichender Reinheit. Die Ausbeute betrug nicht unter 75% der Theorie.

Einwirkung von Ammoniak.

Dinitromethyltoluylendiamin,



4,2 g Trinitrotolylmethylnitramin werden mit 42 ccm Alkohol und 42 ccm Ammoniak vom spez. Gew. 0,91 versetzt und eine Stunde lang in der Druckflasche auf 100° erhitzt. Nach dem Erkalten wird abgesaugt und wiederholt aus Aceton umkristallisiert. Orangefarbene, zu Büscheln vereinigte Nadeln von gelbem Reflex, Schmelzp. 206°—208°.

I. 0,1801 g Substanz ergaben 0,2823 g CO_2 und 0,0770 g H_2O.
II. 0,1851 g Substanz ergaben 40,8 ccm N bei 20,8° und 751 mm Druck.

	Berechnet für $C_8H_{10}O_4N_4$:	Gefunden: I.	II.
C	42,48	42,74	—
H	4,43	4,75	—
N	24,78	—	24,87 %

Ist nun hier die Amidogruppe an dieselbe Stelle getreten, wie beim Nitramin, so muß das durch Einwirkung von Ammoniak auf dieses entstandene Nitramidotoluidin durch Abspaltung der in der Seitenkette befindlichen Nitrogruppe in ein mit dem eben beschriebenen identisches Dinitromethyltoluylendiamin übergehen.

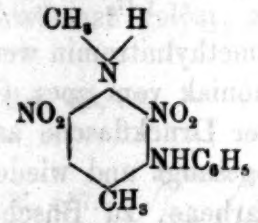
Davon hängt die Beantwortung der Frage ab, ob man zu Konstitutionsaufklärungen die aus dem Nitramin und Toluidin hervorgegangenen Körper als sonst gleichartige auffassen darf.

Dinitromethylnitramidotoluidin[1]) wurde mit der doppelten Menge Phenol im Schwefelsäurebade auf 140°—160° zwei Stunden lang erhitzt, das Ganze nach dem Erkalten mit Natronlauge ausgezogen und der Rückstand aus Aceton umkristallisiert. Es resultierte dasselbe Produkt wie oben vom Schmelzp. 206°—208°.

Für die rasche Gewinnung kleiner Mengen des Toluylendiamins genügt es übrigens vollkommen, das Trinitrotoluidin in heißem Alkohol gerade zu lösen und einen Überschuß von konzentriertem alkoholischen Ammoniak zuzufügen. Noch in der Siedehitze scheidet sich hierbei das in Alkohol sehr schwer lösliche Produkt zum großen Teil ab.

Einwirkung von Anilin.

Dinitromethylphenyltoluylendiamin,



[1]) s. S. 522.

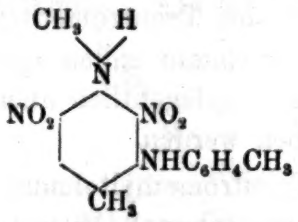
scheidet sich in Gestalt orangeroter Nadeln aus der heißen, alkoholischen Lösung von Trinitromethyltoluidin ab, wenn man dieselbe mit 3 Mol. Anilin (auf 1 Mol. Toluidin) versetzt. Aus Toluol rote, dicke Prismen, aus Aceton und Äther dünne Nadeln vom Schmelzp. 197°.

0,0745 g Substanz ergaben 12,1 ccm N bei 12° und 746 mm Druck.

	Berechnet für $C_{14}H_{14}N_4O_4$:	Gefunden:
N	18,57	18,92 %.

Einwirkung von p-Toluidin.

Dinitromethyl-p-tolyltoluylendiamin,



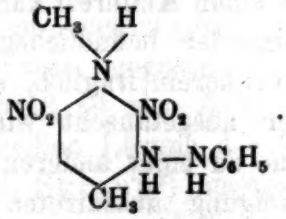
Wird auf analoge Weise gewonnen; aus Alkohol blutrote Nadeln vom Schmelzp. 164°.

0,0700 g Substanz ergaben 10,7 ccm Stickstoff bei 11,5° und 747 mm Druck.

	Berechnet für $C_{15}H_{16}N_4O_4$:	Gefunden:
N	17,77	17,87 %.

Einwirkung von Phenylhydrazin.

(1)Methyl-(3,5)dinitro-(4)methylamido-(6)hydrazobenzol,



Auf Zusatz von 3 g Phenylhydrazin zu der heißen, alkoholischen Lösung von 1 g Trinitromethyltoluidin erfolgt eine starke Reaktion, reichliche Stickstoffentwicklnng und Abscheidung schmutzig roter Massen. Dieselben sind in Alkohol fast unlöslich, lassen sich jedoch mit Erfolg aus Aceton um-

kristallisieren und stellen so verfilzte Aggregate von unter dem Mikroskop erkennbaren carminroten, haarförmigen Kristallen dar.

Der Schmelzpunkt liegt bei 155°.

0,0762 g Substanz ergaben 14,5 ccm N bei 15° und 757 mm Druck.

	Berechnet für $C_{14}H_{15}N_5O_4$:	Gefunden:
N	22,08	22,21 %.

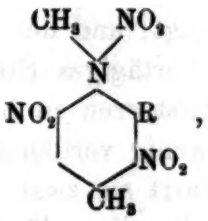
Mit Benzidin, p-Phenylendiamin und Pyridin konnten ebenfalls Verbindungen erhalten werden, welche indessen mehr oder weniger Farbstoffcharakter aufweisen und nicht zu reinigen sind.

Die Verbindungen des Trinitromethyltoluidins mit Dimethylamin und Monomethylamin sollen später an den Stellen, wo sich ihre Herstellung gelegentlich anderer Untersuchungen nötig macht, beschrieben werden.

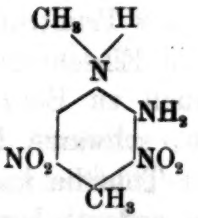
Die aus dem Trinitromethyltoluidin durch Amine entstehenden Körper haben schwach basischen Charakter, lösen sich in konzentrierten Säuren leicht auf und können daraus mit Wasser wieder gefällt werden. Das Dinitromethyltoluylendiamin bildet ein schwerlösliches, gut kristallisierendes Pikrat, sowie ein schwerlösliches Platindoppelsalz.

III. Untersuchungen über die Konstitution der obigen Verbindungen.

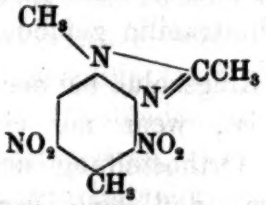
Beim Ersatz einer Nitrogruppe vorliegender Trinitrotoluidinderivate durch einen Aminrest kann nur eine der beiden in Orthostellung zueinander befindlichen in Frage kommen. Indessen ist es von vornherein fraglich, welche von den beiden einzig möglichen hier ausgetauscht wird. Wie wir später sehen werden, hat eine zu einer anderen orthoständige Nitrogruppe umsomehr Neigung auszutreten, wenn ihr auf der Seite eine dritte Nitrogruppe oder ein Halogenatom benachbart ist. Da man nun der Nitramingruppe ähnliche negative Einflüsse zuschreiben könnte, so wäre es fürs erste nicht unwahrscheinlich, daß sich, beim Ersatz einer Nitrogruppe des Nitramins wenigstens, Körper bilden würden vom Typus



wo R irgend einen Aminrest bedeutet. Da nun aber diese Klasse von Körpern, wie wir gesehen haben, durch Eliminierung der seitlichen Nitrogruppe mittels Phenol in die nämlichen Körper übergeht, welche man aus Trinitromethyltoluidin erhalten kann, so müßte man diesen letzteren folgerichtig auch dieselbe Konstitution zuschreiben. Sie wären dann aber Derivate des o-Toluylendiamins. Als solches müßte nun z. B. die Verbindung:



durch Kochen mit Eisessig oder Essigsäureanhydrid leicht unter Ringschlußbildung in ein Methylimidazol[1])



übergehen. Dies ist nun durchaus nicht der Fall.

1 g Dinitromethyltoluylendiamin wurde 1 Stunde am Rückflußkühler mit 20 ccm Acetanhydrid gekocht, und die klare Lösung darauf in Wasser gegossen; der ausfallende Körper schmilzt sofort bei 206°, ist also Ausgangssubstanz.

Setzt man der heißen Lösung des Amins in Acetanhydrid nach einer von Zbd. Skraup[2]) angegebenen Methode einen Tropfen konz. H_2SO_4 zu, so wird die anfänglich gelbe Lösung sofort farblos; das überschüssige Acetanhydrid wird durch mehrfaches Kochen mit Alkohol, wobei es in leicht flüchtigen

[1]) Vergl. Bamberger, Ber. 24, 2078.
[2]) Monatsh. f. Chem. 19, 458.

Essigester übergeht, verjagt, und der Rückstand erkalten gelassen. Selbst durch mehrtägiges Stehen im Eisschrank ist er indessen nicht zum Erstarren zu bringen. Übergießt man die klebrige Masse mit wenig verdünntem Ammoniak und zerreibt sie darin, so erstarrt sie zwar nach mehreren Stunden zu amorphen Krusten; dieselben lösen sich aber nicht nur spielend in Alkohol, sondern auch in Ammoniak, offenbar unter Bildung eines Amonsalzes, denn durch Einleiten von CO_2 in die Lösung können sie wieder als zähteigige Massen abgeschieden werden. Da nun ein Imidazol auf keine Weise ein Ammoniaksalz bilden kann, so ist anzunehmen, daß es überhaupt nicht zum Ringschluß gekommen ist. —

Acetamid und Amidoessigsäure, mit denen sowohl das Nitramin wie auch das freie Trinitromethyltoluidin unter Zusatz von etwas Alkohol im Einschlußrohr auf 140°—150° erhitzt wurden, um eventuell zu Benzimidazolen zu gelangen, lieferten nur undeutliche, schwarze Krusten; aus dem Einschluß von Acetamid mit Toluidin konnte eine braune Masse gewonnen werden, deren undeutlicher Schmelzpunkt dem des Dinitromethyltoluylendiamins nahe lag; wahrscheinlich hatte also das Acetamid ganz in dem Sinne gewirkt, wie es Laubenheimer[1]) beim Chlordinitranilin gefunden hat.

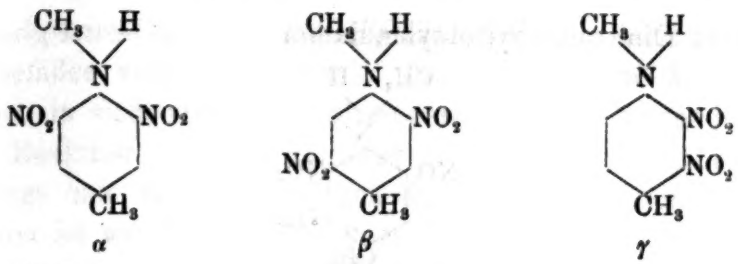
Daß hingegen ein Ringschluß bei der vorliegenden Körperklasse wohl möglich ist, wenn nur eine Amidogruppe zur Methylamidogruppe in Orthostellung sich befindet, sollte dadurch erwiesen werden, daß eine der beiden restierenden Nitrogruppen reduziert und der entstehende Amidokörper mit Acetanhydrid behandelt wurde. Diese Reduktion ist indessen mit so vielen Schwierigkeiten verbunden, daß sie erst am Schluß vorliegender Untersuchungen völlig glückte. Sie soll in einem besonderen Kapitel behandelt werden.

Inzwischen bestand die Absicht, die drei bekannten[2]) Dinitromethyltoluidine

---

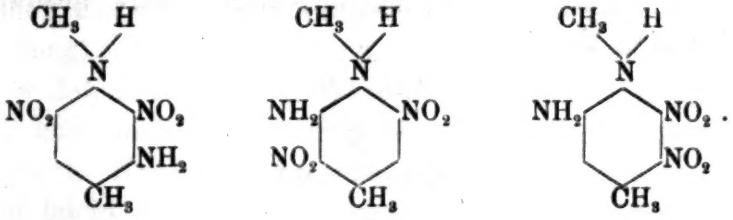
[1]) Ber. 11, 1158.

[2]) Es ist zwar von Matcovitch noch das vierte und zwar 3,5-Dinitromethyl-p-toluidin dargestellt worden, dasselbe kommt aber für die vorliegende Untersuchung nicht in Frage.



α β γ

zu bromieren, und dann das im Kern an Stelle einer Nitrogruppe stehende Bromatom durch NH_2 zu ersetzen. Dabei müßten entstehen:



Eine dieser Verbindungen müßte dann mit dem früher hergestellten Toluylendiamin identisch sein.

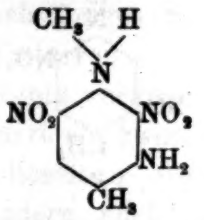
Hierbei aber zerstört das Brom hauptsächlich die an N gebundene, seitliche Methylgruppe und ersetzt sie durch H, denn bei der Einwirkung von Brom auf Dinitrodimethylanilin erhält man, wie Leymann[1]) zeigte, zuerst Dinitromonomethylanilin, dann Dinitranilin, und erst zuletzt Bromdinitranilin. Unter solchen Umständen hatte es keinen Zweck, diese Untersuchung fortzusetzen, da sie nur in dem Falle, wenn reines Dinitromethyltoluylendiamin zu erhalten war, brauchbar hätte sein können.

Zu einem positiven Resultat gelangte ich zuerst auf folgendem Wege:

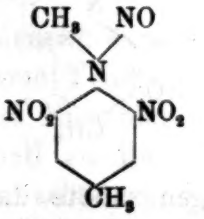
Bekanntlich ersetzen Diazoverbindungen, wenn man sie mit Reduktionsmitteln, wie $SnCl_2$ oder besonders Alkohol kocht, die Diazogruppe durch Wasserstoff.[2]) Gelang es mir nun, im Dinitromethyltoluylendiamin die Amidogruppe auf solche Weise zu entfernen, so mußte, falls dieselbe sich in Orthostellung zum Methyl befand, das von Gattermann dargestellte Dinitromethyltoluidin entstehen.

[1]) Ber. 15, 1234. [2]) Griesssche Reaktion.

Das Dinitromethyltoluylendiamin

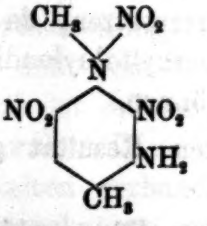


konnte direkt nicht zu diesen Versuchen verwandt werden; denn wie ersichtlich, enthält es eine Imidgruppe, welche bei der Behandlung mit HNO_2 nitrosiert werden würde. Es wäre allerdings denkbar, genügend salpetrige Säure anzuwenden, daß sich eine Verbindung



bilden könnte, denn die Nitrosamingruppe in solchen Verbindungen ist kochendem Alkohol gegenüber selbst bei Gegenwart von Säuren recht beständig; auch ist dieses Nitrosamin ebenfalls bereits von Gattermann aus seinem Dinitromethyltoluidin dargestellt worden. Indessen ergaben dahinzielende Versuche unter verschiedenen Bedingungen nur Mißerfolge.[1])

Im Körper



befindet sich keine Imidogruppe mehr, und wurde er daher zu den folgenden Versuchen herangezogen. Zunächst wurden 5 g nach einer Vorschrift von Staedel[2]) mit konzentrierter Salpetersäure zu einem dünnen Brei angerührt, und so lange

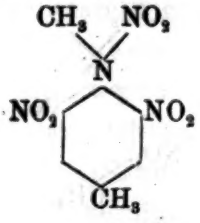
[1]) Bei einem derselben wurde ein Produkt gewonnen, welches in seinem Habitus an das Gattermannsche Nitrosomethyltoluidin erinnerte; es war indessen sehr verunreinigt und schmolz etwa 10° tiefer als angegeben.

[2]) Ann. Chem. 217, 190 ff.

Salpetrigsäure-Gas unter Kühlung eingeleitet, bis beim Schütteln des Gefäßes viel Gas entwich. Dann wurde die Masse allmählich in siedenden Alkohol eingetragen. Nachdem die lebhafte Reaktion vorüber ist, läßt man erkalten und versetzt so lange mit Wasser, bis sich ein Öl abzuscheiden beginnt; dasselbe ist auf keine Weise zum Erstarren zu bringen.

Nunmehr wurde mit Äthylnitrit diazotiert. 3 g des ganz reinen Amins werden mit 15 ccm Äthylnitrit und etwas Alkohol versetzt, gut gekühlt und einige Tropfen verdünnter H_2SO_4 zugegeben. Man erwärmt ganz langsam bis zur beginnenden Reaktion, läßt dieselbe (unter lebhafter Stickstoffentwicklung) sich vollziehen, und verjagt schließlich den größten Teil des Alkohols auf dem Wasserbade. Man läßt darauf erkalten, und nach einigen Stunden scheiden sich dunkelrote, verschmierte Kristalle ab, welche sich in Alkohol so lange spielend leicht lösen, als sie noch unrein sind. Man kristallisiert sie etwa fünfmal daraus um, zuletzt unter Zusatz von etwas Tierkohle und erhält schließlich hellgelbe Nadeln vom Schmelzp. 137°, welche sich schwer in kaltem, leicht in heißem Alkohol, in Benzol, Essigäther und Eisessig lösen, nicht aber in Ligroïn und Schwefelkohlenstoff — kurz — alle Eigenschaften des zuerst von Romburgh[1]) dann auch von Gattermann[2]) dargestellten, von letzterem ursprünglich fälschlicher Weise für Trinitromethyltoluidin angesehenen

Dinitrotolylmethylnitramins



besitzen.

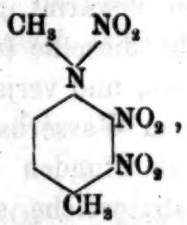
I. 0,1655 g Substanz ergaben 0,2265 g CO_2 und 0,0455 g H_2O.
II. 0,1320 g Subst. ergaben 25,2 ccm N bei 19,5° und 762 mm Druck.

	Berechnet für $C_8H_8N_4O_6$:	Gefunden: I.	II.
C	37,50	37,32	—
H	3,12	3,08	—
N	21,87	—	21,95 %.

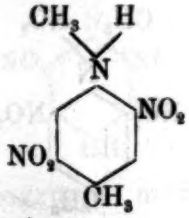
[1]) Rec. trav. 3, 1404. [2]) Ber. 18, 1849.

Die großen Schwierigkeiten, welche bei Ausführung dieser sonst leicht gelingenden Versuche zu überwinden waren, dürften zum nicht geringen Teil auf gewisse sterische Einflüsse der Methylgruppe des Kerns zurückzuführen sein; dieselben traten im weiteren Verlauf der Arbeit noch häufig störend auf. —

Es ist an dieser Stelle zu erwähnen, daß gelegentlich anderen Untersuchung das mehrfach erwähnte Gemisch der beiden Dinitrotolylmethylnitramine mit Ammoniak eingeschlossen wurde, um zu sehen, ob nicht in dem einen darin enthaltenen Komponenten

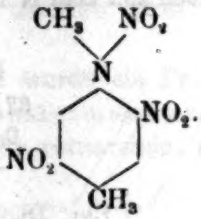


worin ebenfalls zwei Nitrogruppen benachbart stehen, die eine derselben durch NH_2 ersetzt werden könne. Nach dem Öffnen des Kolbens hatte sich aus der dunkelroten Lösung ein in ockergelben Nadeln kristallisierender Körper abgeschieden, welcher durch mehrmaliges Umkristallisieren aus NH_3-haltigem Alkohol rein erhalten wurde und bei 122° schmolz. Derselbe wurde dadurch charakterisiert, daß er 6 Stunden lang in amylalkoholischer Lösung mit Phenol und einigen Tropfen Schwefelsäure gekocht wurde und dabei fast quantitativ in das oben erwähnte, von Pinnow dargestellte Dinitromethyltoluidin

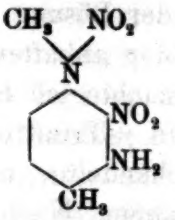


überging. Er war also reines

β-Dinitrotolylmethylnitramin



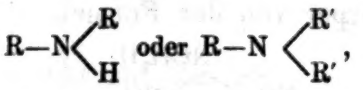
Das γ-Nitramin ist dabei zweifellos in die Verbindung



übergegangen, welche sich in Gestalt schmutziger, nicht zu reinigender Kristalle aus der Mutterlauge beim längeren Stehen abschied. Dieselben lösten sich glatt in Salzsäure auf, Ammoniak fällte aus der Lösung nur Schmieren.

Einwirkung wäßrigen Kalihydrats.

Bekanntlich geben manche Verbindungen vom Typus



wo R einen aromatischen, R′ einen aliphatischen Rest bedeutet, beim Kochen mit KOH den letzteren zusammen mit Stickstoff als primäres bezw. sekundäres Amin ab und gehen in Phenole über. Ich erinnere an die Darstellung von Dimethylamin aus Nitrosodimethylanilin mittels KOH.

Läßt man nun auf ein Nitramin Kalihydrat einwirken, so geht es, wie Romburgh[1]) fand, ebenfalls schließlich in ein Phenol über, allerdings erst nach etwa 4stündigem Kochen.

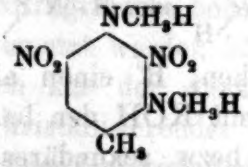
Würde man aber Trinitromethyltoluidin anwenden, so würde nicht nur die Methylamidogruppe als NH_2CH_3 entweichen, sondern nach Laubenheimer müßte auch eine Nitrogruppe durch OH ersetzt werden unter Bildung von KNO_2.

Bei einem dahinzielenden Versuche wurden 2 g Trinitromethyltoluidin — aus seinem Nitramin durch Abspaltung mittels Phenol erhalten — mit verdünnter Kalilauge (1:4) gekocht, solange ein Methylamingeruch wahrgenommen wurde. Nach dem Abkühlen wurde die tiefrote Lösung mit H_2SO_4 unter steter Kühlung neutralisiert, wobei sich in Mengen salpetrige Säure entwickelte, bis sich ein brauner, voluminöser Niederschlag bildete, der sich nur schwer abfiltrieren und noch weniger reinigen ließ. Zweifellos hatte er indessen

[1]) Rec. trav. 3, 404.

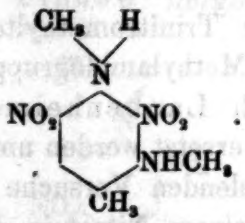
Phenolcharakter, denn in Alkalien war er leicht löslich und konnte mit Säuren aus der Lösung gefällt werden, ohne sich indessen im geringsten der anhaftenden Verunreinigungen zu entledigen. Zweifellos machte ich hier dieselben Erfahrungen wie Hepp[1]), welcher sein γ-Trinitrotoluol mit Natronlauge in ganz gleicher Weise behandelte, und beim Ansäuern einen „voluminösen, dunkelbraunen Niederschlag, mit dem nichts anzufangen war", erhielt. Es spielen hier eben sicher die bereits S. 544 erwähnten sterischen Einflüsse der orthoständigen Methylgruppe mit.

Um nun eventuell ein besseres Resultat zu erhalten und sich gleichzeitig ein Bild über den Verlauf der Reaktion verschaffen zu können, sollte die labile Nitrogruppe des Trinitromethyltoluidins durch den Methylaminrest ersetzt werden, wodurch sich ein Körper von der Formel



bilden würde. Dieser müßte mit KOH zwei Moleküle Methylamin abspalten und dadurch in ein m-Dioxytoluol oder Kresorcin übergehen.

Dinitrodimethyltoluylendiamin,



Zu der Darstellung dieses Körpers wurde zuerst Methylamingas aus Methylaminchlorhydrat entwickelt, getrocknet, und so lange in ein tariertes Gläschen mit Wasser geleitet, bis dasselbe laut Gewichtszunahme genügend Methylamingas absorbiert hatte. Mit dieser — verdünnten — Lösung, welche 3 Mol. Methylamin enthielt, wurde eine alkoholische Suspension von Trinitromethyltoluidin in der Druckflasche auf 100°

[1]) Ann. Chem. 215, 369.

erhitzt. Beim Erkalten kristallisiert daraus ein ziegelroter Körper, der sich unter dem Mikroskop als Gemisch von lanzettenförmigen Nadeln und schräg abgeschnittenen Tafeln erwies. Der Schmelzpunkt liegt bei 169°—170° und wird auch durch 3 maliges Umkristallisieren aus Aceton — wodurch die Substanz immer heller wird — nicht verändert. Obwohl bei diesem Verfahren etwa $^3/_4$ der Substanz verloren ging, war sie trotzdem noch mit roten Partikelchen vermischt. Probeweise wurde eine Stickstoffbestimmung unternommen, welche folgende Werte — verglichen mit denen des zu erwartenden Körpers — lieferte:

0,1081 g Substanz ergaben 22,0 ccm N bei 15,5° und 748 mm Druck.

	Berechnet für $C_9H_{12}N_4O_4$:	Gefunden:
N	23,33	23,40 %

also für denselben sehr gut stimmte.

Wendet man nun aber zur Herstellung des Körpers eine käufliche, 33 %ige wäßrige Methylaminlösung an, von der man die berechnete Menge zu der siedenden, konzentrierten alkoholischen Lösung des Trinitromethyltoluidins zufügt, so erfolgt sofort Reaktion unter Abscheidung von prachtvollen roten, an einer Ecke schräg abgeschnittenen Blättern mit gelbem Reflex; gießt man die noch mäßig warme, darüberstehende Lösung rasch und vollständig ab, so kristallisiert in derselben ein Gemisch von gelben Nadeln und denselben Blättchen; gießt man wiederum hiervon ab, so erhält man schließlich, allerdings in geringer Menge, ausschließlich gelbe Nadeln von bedeutender Länge. Preßt man nun beide Körper gut ab (den roten behandelt man vorher mit heißem Ligroïn, um ihn vollständig zu reinigen), und bestimmt den Schmelzpunkt, so findet man, daß der rote bei 169°—170° schmilzt, der gelbe aber von 110° an beginnt, sich in die rote Modifikation umzuwandeln. Bei etwa 140° ist er vollständig in jenen übergegangen, um schließlich ebenfalls bei 169°—170° zu schmelzen.

Kocht man nun die gelbe Substanz mit Alkohol, so wandelt sie sich ebenfalls glatt in die rote um. Löst man umgekehrt die rote Modifikation in viel kaltem Aceton, wobei

Gegenwart von Alkohol zu vermeiden ist[1]), und fällt mit Wasser, so erhält man die gelbe Modifikation in ziemlicher Reinheit. Längere Erwärmung in irgendwelchem Lösungsmittel führt stets zur Bildung von roter Substanz. Dies Vorhandensein zweier Modifikationen war also die Ursache davon, daß die zuerst erhaltene, rote Substanz durch Umkristallisieren aus Aceton immer heller wurde, und auch zuletzt noch ein Gemisch, aber von konstantem Schmelzpunkt, darstellte.

Eine Analyse der roten Substanz ergab folgende Werte:

I. 0,1004 g Substanz ergaben 0,1659 g CO_2 und 0,0452 g H_2O.

II. 0,0875 g Substanz ergaben 17,6 ccm N bei 15° und 756 mm Druck.

	Berechnet für $C_9H_{12}N_4O_4$:	Gefunden: I.	II.
C	45,00	45,07	—
H	5,00	5,01	—
N	23,33	—	23,43 %

Es war zunächst fraglich, ob das eine Isomere nicht etwa ein Polymerisationsprodukt des anderen sei. Um dies zu beantworten, wurde das Molekulargewicht beider im Eykmanschen Apparat, und zwar mit p-Toluidin (Schmelzp. 45°) als Lösungsmittel bestimmt.

$$M = 5110 \frac{s}{\Delta . L},$$

wobei M = Molekulargewicht,
51,10 = Konstante für p-Toluidin,
s = Abgewogene Substanzmenge,
Δ = Gefrierpunktsdepression in °C.,
L = Menge des Lösungsmittels.

Es wurde gefunden:

A) für die rote Modifikation:

	L	s	Δ
I.	13,884 g	0,222 g	0,35°
II.	13,884 g	0,200 g	0,30°.

Daraus ergiebt sich für M

I.	II.	Ber.
251	238	240

[1]) Hinterbleiben trotzdem rote Kristalle, so ist etwas Alkohol zugegen gewesen. In diesem Falle muß die Lösung vor weiterer Behandlung filtriert werden.

B) für die gelbe Modifikation:

L	*s*	*Δ*
14,268 g	0,0825	0,12°

M gefunden 246 berechnet 240.

Als ich zum erstenmal Kalilauge auf den Körper einwirken ließ, benutzte ich dazu die nach dem auf S. 547 angegebenen Verfahren hergestellte, rote Substanz. Davon wurden 2 g mit etwa 70 ccm Kalilauge (1 : 4) $^1/_2$ Stunde lang gekocht, und die entweichenden Gase durch eine aufwärts gebogene Röhre in verdünnte Salzsäure von bestimmtem Gehalt geleitet. Das Einleitungsrohr tauchte dabei, um ein Zurücksteigen der Säure zu verhindern, in Quecksilber, über welchem die letztere stand.

Dieser erste Versuch wurde nur roh ausgeführt und sollte zunächst nur ein Urteil über den Verlauf der Reaktion ermöglichen.

Für 2 g berechnet sich das entstehende Methylamin zu 0,50 g.
Nach dem Zurücktitrieren der vorgelegten HCl roh gefunden zu 0,41 g.

Die tiefrote Lösung mußte nun das Kaliumsalz einer zweibasischen Säure enthalten.

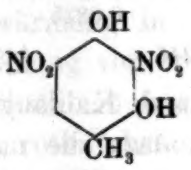
Dasselbe scheidet sich denn auch bei längerem Stehen in schönen, gelben Blättern ab. Säuert man die Lösung mit verdünnter H_2SO_4 unter steter Kühlung an, so fällt schließlich ein zuerst öliger Niederschlag, der indessen beim Schütteln bald fest wird und in Gestalt brauner Flocken sich absetzt. Dieselben sind in Alkohol und sonstigen Solventien leicht löslich.

Kocht man sie aber mit Wasser, dem einige Tropfen Alkohol zugefügt wurden, aus, und gießt die kochende Lösung rasch durch ein Filter, so kristallisieren daraus nach einigem Stehen lange, hellgelbe, goldglänzende Nadeln, die so lange aus Wasser + wenig Alkohol umkristallisiert werden — zuletzt unter Zusatz von etwas Tierkohle — als ihnen etwas grünliche Substanz anhaftet.

In reinem Zustand schmelzen sie bei 90°, besitzen also alle Eigenschaften des bereits von Kostanecki[1]) auf anderem Wege dargestellten

[1]) Ber. 30, 3136.

Dinitrokresorcin,

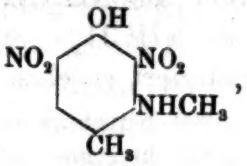


Die Stellung der Nitrogruppen in dem Körper wurde von dem genannten Forscher nur willkürlich und auf Grund apagogischer Schlüsse angenommen.

Da nun Kostanecki bei der Herstellung desselben vom Kresorcin — in welchem also die OH-Gruppen ohne Zweifel in m-Stellung zu einander standen — ausgegangen war, so ist mit seiner Bildung im vorliegenden Falle nicht nur ein Beweis für die Konstitution der hier abgehandelten Körperklasse — in welcher lediglich die relative Stellung der beiden Amidoreste zu einander fraglich war — gegeben, sondern gleichzeitig ist auch die Theorie Kostaneckis über die Anordnung der Nitrogruppen bestätigt worden. —

Ich nahm nun zunächst an, daß sich die vorher erwähnten, grünlichen Verunreinigungen etwa infolge zu langen Kochens gebildet hätten, und erhitzte daher 5 g von der reinen, mehrfach aus Aceton umkristallisierten — also gelben — Substanz mit etwa 12 ccm Kalilauge gerade bis zur vollendeten Lösung. Beim Abkühlen erstarrte dieselbe sofort zu einem orangegelben Kristallbrei. Mir fiel dies umsomehr auf, als das dinitrokresorcinsaure Kali in Wasser recht löslich ist, während dieses Produkt selbst von viel kochendem Wasser nur äußerst schwierig aufgenommen wurde. Ein saures Salz konnte es nicht sein, da KOH in großem Überschusse vorhanden war — Suspendiert man nun den Niederschlag in kaltem Wasser und säuert mit verdünnter H_2SO_4 an, so fallen sofort reichliche Flocken eines rein gelben Körpers, welcher nicht die geringste Ähnlichkeit mit Dinitrokresorcin hat, sondern, aus Alkohol umkristallisiert, bei 177° schmilzt, und lange, gelbe Nadeln von etwas bläulichem Reflex darstellt. Derselbe ist nach den Analysenergebnissen ein

Dinitromethylamidokresol,



in welchem allerdings die Steltung der OH-Gruppe zunächst noch unaufgeklärt war. Es wird also beim kurzen Erhitzen mit KOH nur eine Methylamidogruppe eliminiert.

I. 0,0915 g Substanz ergaben 0,1433 g CO_2 und 0,0325 g H_2O.

II. 0,0745 g Substanz ergaben 12,0 ccm N bei 16° und 752 mm Druck.

	Berechnet für $C_8H_8N_3O_5$:	Gefunden: I.	II.
C	42,48	42,71	—
H	3,54	3,94	—
N	18,50	—	18,58 %.

Es wurde nun zunächst angenommen, dieses auffallende Verhalten komme nur der gelben Modifikation des Dinitrodimethyltoluylendiamins zu, umsomehr als bei zwei Methylaminbestimmungen mit der gelben und roten Substanz in der gleichen Zeit tatsächlich die erstere etwa $^1/_3$ weniger Methylamin entwickelte.

Um diese Verhältnisse aufzuklären, wurde zunächst von dem roten Körper analysenreine Substanz angewandt und ein Teil von dieser in die gelbe verwandelt.

Davon wurden je etwa 0,5 g genau abgewogen, mit nur 2 g KOH in je 70 ccm Wasser versetzt, und beide genau gleich lange — etwa $^3/_4$ Stunde lang — gekocht, bis die Lösung auf etwa $^1/_3$ ihres ursprünglichen Volumens eingedampft war. Das dabei entwickelte Methylamin wurde genau nach der oben angegebenen Methode in je 10 ccm $^1/_{10}$ n-H_2SO_4 aufgefangen.

I. Das aus 0,4810 g roter Substanz entwickelte Methylamin setzte den Wert der vorgelegten Säure um 4,0 ccm einer $^1/_{10}$ n-KOH herab.

II. 0,4550 g gelber Substanz entsprachen in gleicher Weise 3,8 ccm $^1/_{10}$ n-KOH.

Es wurden somit entwickelt:

I. 0,124 g NH_2CH_3.
II. 0,1178 g NH_2CH_3.

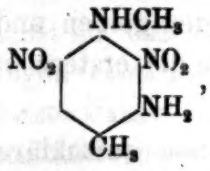
Bei genauerer Berechnung muß man in Betracht ziehen, daß das Methylamin zwar als $NH_2CH_3 = 31$ bestimmt wird, aber in der Substanz als $NHCH_3 = 30$ enthalten ist. Obige Mengen auf $NHCH_3$ reduziert ergeben:

I. 0,1200 berechnet 0,1209.
II. 0,1140 berechnet 0,1137.

Die roten Lösungen gaben beim Ansäuern mit H_2SO_4 die gleiche gelbe Ausfällung von Dinitrokresorcin, welches indessen in beiden Fällen mit geringen, aber schwer zu entfernenden Mengen einer grünlichen, glänzenden Substanz verunreinigt war. Eine auffallend ähnliche Beimengung beobachtete Laubenheimer[1]) bei der Bildung des Chlornitrophenols aus Chlordinitrobenzol, ohne indessen — wegen der geringen Menge derselben — sie näher untersuchen zu können.[2])

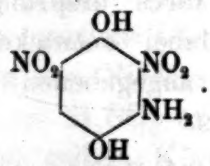
Es unterliegt nach alledem keinem Zweifel, daß man nur die Konzentrationsverhältnisse gleich zu wählen braucht, um bei beiden Substanzen zum gleichen Ziele — Dinitrokresorcin — zu gelangen.

Auch Dinitromethyltoluylendiamin,



geht beim längeren Kochen mit Natronlauge in das Dinitrokresorcin über, indem es Methylamin und Ammoniak abspaltet. Behandelt man es indessen nur kurze Zeit damit, so liefert es das ebenfalls schwerlösliche Natriumsalz des

Dinitroamidokresols,



Dasselbe wird aus der wäßrigen Suspension seines Na-Salzes mit Schwefelsäure als braune, flockige Masse frei gemacht, die mehrmals aus Alkohol + Wasser umkristallisiert,

[1]) Ber. 9, 770.
[2]) Er hielt sie für Monochlorchinon.

keinen einheitlichen Schmelzpunkt aufweist. Daher wurde das so behandelte Produkt in Benzol gelöst, mit alkoholischem Ammoniak als gelbes Ammonsalz gefällt, abgesaugt, wiederum in Wasser gelöst und nochmals mit Säure gefällt, um dann endlich aus Alkohol umkristallisiert zu werden. Die Substanz stellt so braunrote Nadeln dar, welche bei 135° beginnen zusammenzusintern, um bei 141°—142° zu schmelzen.

0,0448 g Substanz ergaben 7,4 ccm N bei 12° und 746 mm Druck.

	Berechnet für $C_7H_7N_3O_5$:	Gefunden:
N	19,07	19,24 %.

Der Körper liefert, in Alkohol gelöst und mit alkoholischem NH_3 behandelt, Abscheidung dunkelgrüner, irisierender Kristalle, welche ich zunächst für ein Ammonsalz hielt, die sich aber weder mit verdünnten Säuren, noch mit Alkalien in der Kälte irgendwie veränderten. Der Körper dürfte ein Dinitrotoluylendiamin darstellen, doch konnte ich eine nähere Untersuchung — mangels genügenden Materials — nicht unternehmen. Ich behalte mir dieselbe vor.

Wenn es schon wegen der Bildung dieses Amido-p-kresols, an Stelle eines o-Kresols, sehr wahrscheinlich ist, daß auch der vorige Methylamidokörper ein Derivat jenes sei und die oben angegebene Konstitution besitze, so konnte dieselbe doch ohne weiteres nicht als sicher bewiesen hingestellt werden. Ein solcher Beweis würde deshalb von Interesse sein, weil, wenn wirklich die eine, zwischen zwei Nitrogruppen befindliche Methylamidogruppe die labilere sein sollte, dadurch mit ziemlicher Sicherheit auf eine solche Situation dieser Gruppen geschlossen werden könnte.

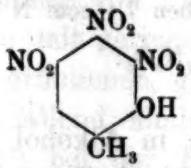
Es ist mir nun aber auf einem anderen Wege gelungen, sein Isomeres, das Dinitromethylamido-o-kresol darzustellen, und damit diesen Beweis zu liefern.

Trinitro-o-kresol.

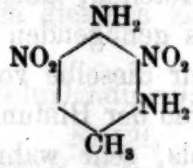
Gelgentlich der in der Einleitung erwähnten Untersuchung über Nitroderivate der Kresole haben **Nölting** und **Salis**[1]) auf gleich zu beschreibende Weise aus o-Toluidin ein Trinitro-o-kresol dargestellt, welches notwendig mindestens zwei Nitro-

[1]) Vergl. S. 517 dieser Arbeit.

gruppen in Nachbarstellung aufweisen mußte. Seine Konstitution haben die genannten Forscher nicht näher untersucht, nur gaben sie an, daß der Körper „mit Natronlauge Nitrit abspalte, mit Anilin Diazoamidobenzol liefere." Obwohl ihnen die Laubenheimersche Regel bekannt war, haben sie die hierbei entstehenden Produkte nicht gewonnen, sondern sich damit begnügt, von drei möglichen Formeln dem Körper diese



als die wahrscheinlichste zuzuweisen. Sollte dem nun wirklich so sein, so müßte der Methyläther des Körpers, nach der Salkowskischen Reaktion[1]) mit alkoholischem Ammoniak eingeschlossen, die Verbindung



ergeben; damit wäre aber für die vorliegende Untersuchung nichts gewonnen. Zur Aufklärung führte folgender Weg:

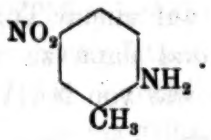
Das Trinitro-o-kresol wurde zunächst nach der von Nölting und Collin gegebenen Vorschrift[2]) dargestellt.

20 g o-Toluidin wurden in 400 g konzentrierter Schwefelsäure gelöst. Dabei scheidet sich das Sulfat in derben Stücken aus, die man bei mäßiger Wärme in Lösung gehen läßt. Dann kühlt man die Mischung auf etwa 5° ab und fügt dazu ganz allmählich unter stetigem Umrühren ein Gemisch von 15 g HNO_3 vom spez. Gewicht 1,48, welche mit 60 g konzentrierter H_2SO_4 verdünnt ist. Dabei darf die Temperatur nicht über 0° steigen. Man läßt einige Zeit stehen, gießt dann langsam in etwa $1^1/_2$ kg Eiswasser, wobei die Temperatur 20° nicht überschreiten darf, saugt rasch zur Entfernung gröberer Verunreinigungen über Glaswolle ab und verdünnt das Ganze auf etwa 3—4 l. Dann werden einige Eisstücke zu-

[1]) Vergl. S. 516 dieser Arbeit.

[2]) Ber. 17, 265.

gegeben und so lange mit calcinierter Soda[1]) versetzt, bis eine abfiltrierte Probe der Flüssigkeit damit keine Ausscheidung mehr gibt. Dann wird das ausgeschiedene Nitrotoluidin abgesaugt. Es schmilzt, aus Alkohol + Aceton umkristallisiert, bei 107° und besitzt die Formel



Das Produkt soll nun behufs Diazotierung in „2 Mol. HNO_3“ [2]) gelöst werden. Indessen fand ich dasselbe vollkommen unlöslich sowohl in verdünnter, als auch in konzentrierter Salpetersäure; vielmehr überzieht es sich darin sofort mit einer Schicht seines unlöslichen, fleischfarbenen Nitrates. Ich pulverte es nun fein, und suspendierte es (20 g in 2 Mol. HNO_3 einer Salpetersäure von 1,33 spez. Gew. (35 g).

Die Suspension wurde in eine Kältemischung gestellt, mit etwas Eis versetzt und dann unter dauerndem Rühren eine Lösung von 9 g $NaNO_2$ in Wasser zufließen gelassen. Dabei trat zunächst klare Lösung ein, als aber die Temperatur sank, schied sich das Diazoprodukt in kristallinischer Form ab. Geschieht dies nicht, so gelingt auch der weitere Versuch nach meinen Erfahrungen nicht.

Man bringt das Diazoprodukt durch schwaches Erwärmen (nicht über + 3°) zur Lösung, saugt rasch in der Kälte über Glaswolle ab und gießt in heiße, fast kochende Salpetersäure vom spez. Gewicht 1,33. Bald erfolgt eine starke Reaktion, es entweichen Ströme von Stickstoff und braunen Gasen; läßt die Entwicklung nach, so kocht man das Ganze nochmals auf und überläßt es schließlich sich selbst.

Alsbald scheidet sich das Trinitrokresol als ein schwarzes Öl ab, welches schließlich beim Stehen in der Kälte zu rotbraunen, weichen Krusten erstarrt. Ausbeute etwa 17 g.

---

[1]) Dieselbe muß vorher fein gepulvert sein; nötig sind etwa 450 g.

[2]) Die genannten Autoren geben keine Konzentration an, obwohl dieselbe für das Gelingen des Versuchs offenbar von größter Wichtigkeit ist. Von 4 sonst gleichen Ansätzen glückte nur einer; bei diesem ging das Diazoprodukt klar in Lösung und schied sich nur in großer Kälte daraus ab. Die ganze Vorschrift ist höchst ungenau gegeben.

Durch einmaliges Umkristallisieren aus Alkohol + Wasser verlieren dieselben ihre weiche Konsistenz noch nicht völlig, auch liegt der Schmelzpunkt dieses unreinen Produkts unter dem von Nölting angegebenen (102°); indessen begnügte ich mich damit, um keine weiteren Materialverluste zu erfahren, dasselbe mehrere Tage auf einem Tonteller stehen zu lassen, wodurch es erhärtete, und dann zu verarbeiten. Farbe und Form der Kristalle war wie von Nölting angegeben: orangebraune, dicke Prismen. —

Es ist eine, z. B. auch von Henriques[1]) erwähnte, häufige Erfahrung, daß eine Nitrogruppe um so leichter gegen den Aminrest ausgetauscht wird, wenn sie zwischen zwei anderen steht. Ist nun die von Nölting angenommene Konfiguration des Trinitro-o-kresols die richtige, so müßte es drei solche vicinale Nitrogruppen enthalten, und es wäre zu hoffen, daß man die eine derselben durch Kochen mit Natronlauge durch die OH-Gruppe ersetzen könne, ohne hierbei dieselben Schmieren wie beim Trinitromethyltoluidin zu erhalten.

In der Tat war der Versuch erfolgreich.

1 g rohes Trinitro-o-kresol wurde mit 20 ccm Natronlauge vom spez. Gew. 1,3 etwa 10 Minuten lang gekocht, dann abgekühlt und mit H_2SO_4 angesäuert. Dabei trat starker Geruch nach salpetriger Säure auf, und es hatten sich braune Flocken abgeschieden, welche unter kochendem Wasser schmolzen. Ich konnte sie aus Wasser + wenigen Tropfen Alkohol mit etwas Tierkohle umkristallisieren, und erhielt auf diese Weise genau dieselben langen Nadeln, von denselben Eigenschaften wie das oben erwähnte Dinitrokresorcin.

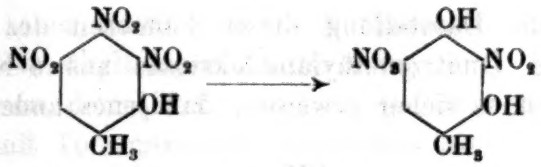
Der Schmelzpunkt der Verbindung lag indessen nicht scharf bei 90°, sondern etwas unrein bei etwa 88°; die Verunreinigung kann jedoch nur minimal sein, denn eine Stickstoffbestimmung lieferte einen guten Wert.

0,1014 g Substanz ergaben 11,7 ccm N bei 17,5° und 753 mm Druck.

	Berechnet für $C_7H_6N_2O_8$:	Gefunden:
N	13,08	13,25 %.

Da nunmehr die Konstitution des Trinitro-o-kresols durch die Überführung ins Dinitrokresorcin

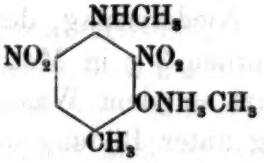
[1]) Ann. Chem. 215, 344.



als sicher erwiesen galt, konnte ich zu einer Verwendung desselben in dem oben (S. 554) erwähnten Sinne schreiten.

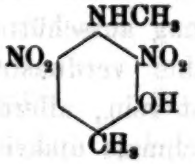
Den hierzu nötigen Methyläther des Trinitro-o-kresols könnte man auf die Weise darstellen, daß man erst das Ammonsalz desselben, daraus das Silbersalz und daraus schließlich mit Jodmethyl den Äther gewinnt. Bei der Herstellung des Ammonsalzes würde aber auch unzweifelhaft eine Nitrogruppe durch NH_2 ersetzt werden; daher wählte ich nicht Ammoniak, sondern an dessen Stelle eine 33 %ige wäßrige Lösung von Methylamin. Dadurch erhielt ich das

Methylaminsalz des Dinitromethylamido-o-kresols,



3 g Trinitro-o-kresol wurden in heißem Alkohol gelöst und mit 5 g 33 %iger Methylaminlösung versetzt. Die Lösung färbt sich sofort dunkelrot, und nachdem die ziemlich energische Reaktion vorüber ist, scheiden sich nach Abkühlung goldgelbe Nädelchen ab, welche sich bei etwa 208° zersetzen und glatt in kaltem Wasser lösen, also zweifellos das Methylaminsalz darstellen. Versetzt man seine wäßrige Lösung mit verdünnter Schwefelsäure, so fällt das

Dinitromethylamido-o-kresol,

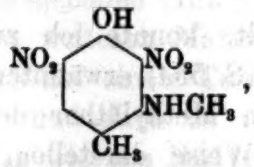


in roten Flocken aus, welche aus Alkohol umkristallisiert, schöne rote Nadeln vom Schmelzp. 151° bilden.

0,0752 g Substanz ergaben 11,9 ccm N bei 17° und 762 mm Druck.

	Berechnet für $C_8H_8N_3O_5$:	Gefunden:
N	18,50	18,38 %.

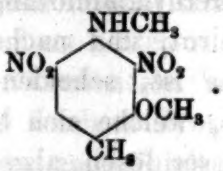
Durch die Darstellung dieses Isomeren des auf S. 551 beschriebenen Dinitromethylamidokresols aus o-Kresol (resp. o-Toluidin) ist es sicher erwiesen, daß jenes andere die Konstitution



besitzt, sich also vom p-Kresol ableitet.

Aus dem Methylaminsalz der soeben besprochenen Verbindung kann man das Silbersalz dadurch gewinnen, daß man die wäßrige Lösung des ersteren mit der berechneten Menge Silbernitratlösung versetzt. Jedoch muß man die Vorsicht gebrauchen, beide Lösungen heiß anzuwenden, da sonst das Silbersalz ganz fein ausfällt und sich nicht filtrieren läßt. Handelt man indessen wie angegeben, so erhält man einen blutroten, grobkörnigen Niederschlag, der bequem abzusaugen ist. Von demselben wurden 3 g in Methylalkohol suspendiert und mit 1,4 g Jodmethyl auf dem Wasserbade erwärmt. Bei 40° erfolgte Umsetzung unter Bildung des

Dinitromethylamido-o-kresylmethyläthers,



Derselbe wird dadurch isoliert, daß man die methylalkoholische Lösung vom Jodsilber abfiltriert, eindampft, den Rückstand mit Äther aufnimmt und die ätherische Lösung zur Entfernung noch vorhandenen freien Kresols zweimal mit ganz verdünnter Sodalösung ausschüttelt.

Läßt man den Äther verdunsten, so hinterbleibt der Methyläther sogleich fast rein, allerdings in spärlicher Ausbeute. Aus Alkohol nochmals umkristallisiert, stellt er hellgelbe, bei 117,5° schmelzende Nadeln dar, welche sich in Alkohol und Aether leicht lösen.

0,0418 g Substanz ergaben 6,2 ccm N bei 16,5° und 768 mm Druck.

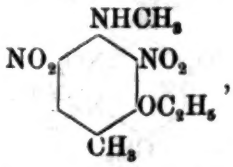
	Berechnet für $C_9H_{11}N_3O_5$:	Gefunden:
N	17,10	17,47 %.

Dieser Äther müßte nun durch Einschluß mit Ammoniak in das Dinitromethyltoluylendiamin übergehen.

Etwas von demselben wurde in wenig heißem Alkohol gelöst und mit konzentriertem absolutem alkoholischem Ammoniak versetzt. Selbst in der Siedehitze erfolgte bei gewöhnlichem Druck keine Umsetzung, sondern die Lösung blieb unverändert, während das zu erwartende Produkt auch in heißem Alkohol schwer löslich ist.

Der

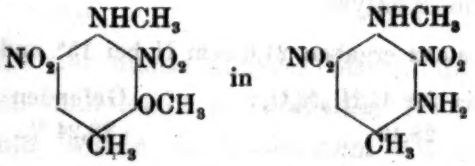
Äthyläther,



wurde genau auf dieselbe Weise in äthylalkoholischer Lösung gewonnen. Derselbe enthält nach dem Umkristallisieren aus Alkohol zweifellos Kristall-Alkohol, schmilzt zuerst bei etwa 95° und wird dann wieder fest, um zum zweiten Male bei etwa 160° definitiv zu schmelzen. Mit NH_3 in derselben Weise zusammengebracht, reagiert auch er weder in der Kälte noch in der Siedehitze; wird er dagegen im Einschlußrohr damit auf 100° erhitzt, so scheidet sich bereits nach $^3/_4$ Stunden, und noch während des Erhitzens ein sehr schwer löslicher Körper ab, der in seinem ganzen Verhalten dem von mir früher dargestellten

Dinitromethyltoluylendiamin

vollkommen gleich ist: Orangefarbene Nadeln mit gelbem Reflex, die nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Aceton konstant bei 206°—208° schmelzen. Mit dieser Überführung der Verbindung

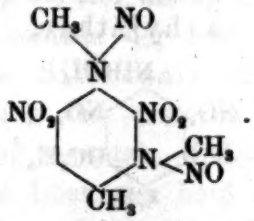


ist sowohl das von Nölting hergestellte Trinitro-o-kresol, als auch die von mir in vorliegender Untersuchung behandelte Körperklasse in bezug auf Konstitution vollkommen charakterisiert.

IV. Nitrosoderivate der gebildeten sekundären Amine.

Alle solche Körper, welche eine sekundäre Amidogruppe enthalten, sind wie das Trinitromethyltoluidin selbst befähigt, Nitrosoderivate zu bilden; weisen sie diese Gruppe zweimal auf, so tritt auch der Nitrosorest zweimal ein.

Dinitrodinitrosodimethyltoluylendiamin,



Die rote Modifikation des Dinitrodimethyltoluylendiamins wird in lauwarmem Eisessig gelöst[1]) und die anfänglich dunkelrote Lösung allmählich mit Natriumnitrit bis zu fast vollständiger Entfärbung versetzt. Dann läßt man erkalten und gießt in kaltes Wasser. Sofort scheidet sich die Dinitrosoverbindung fast rein weiß aus. Dieselbe ist auffallend beständig, kann aus heißem Alkohol ohne Veränderung umkristallisiert werden, und löst sich leicht in Benzol, woraus sie beim Verdunsten des Lösungsmittels in derben, glänzenden, schwefelgelben Würfeln hinterbleibt. Aus Alkohol bildet sie fast weiße, silberglänzende, unter dem Mikroskop durchsichtige Blättchen, die bei 132° schmelzen. Nur durch Kochen mit Eisessig erleidet der Körper eine partielle Zersetzung, wie überhaupt alle solche Nitrosamine diesem Agens in der Hitze nicht widerstehen.

Daß der Körper wirklich zweimal die Nitrosamingruppe enthält, zeigt die Analyse.

0,0865 g Substanz ergaben 21,0 ccm N bei 15° und 755 mm Druck.

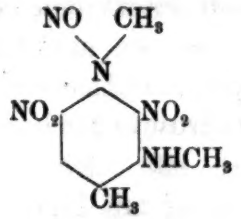
	Berechnet für $C_9H_{10}N_6O_6$:	Gefunden:
N	28,19	28,24 %.

Die Mononitrosoverbindung herzustellen, gelingt nur auf einem Umwege:

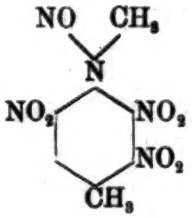
---

[1]) Dasselbe bildet ein Salz damit.

Dinitronitrosodimethyltoluylendiamin,



Man geht zu dessen Darstellung vom Trinitrotolylmethylnitrosamin[1])



aus.

Wie ersichtlich, erhält auch dieses zwei benachbarte Nitrogruppen und muß eine derselben gegen einen Aminrest vertauschen können.

Löst man demgemäß 1 g desselben in heißem Alkohol[2]) auf und versetzt die Lösung mit 1 g wäßriger, 33 %iger Methylaminlösung, so findet sofort eine lebhafte Reaktion statt und die Farbe schlägt in rot um. Alsbald kristallisiert ein zunächst etwas unreiner Körper, der indessen nach zweimaligem Umkristallisieren aus Aceton rein ist und leuchtend hellgelbe Nädelchen vom Schmelzpunkt 186°—187° darstellt. In den meisten Solventien sind dieselben schwer löslich; aus Eisessig kann man sie in Form goldgelber, prismatischer Stäbchen, die jedoch bereits teilweise zersetzt sind, erhalten.

0,0760 g Substanz ergaben 17,0 ccm N bei 15,5° und 761 mm Druck.

	Berechnet für $C_9H_{11}N_5O_5$:	Gefunden:
N	26,0	26,17 %.

Daß der Körper nichts anderes ist als die Mononitrosoverbindung, kann man leicht auf folgende Weise zeigen:

Die Substanz wurde in lauwarmem Eisessig gelöst und

---

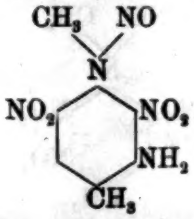
[1]) Pinnow, Ber. 30, 839.

[2]) Ich habe im Gegensatz zu den Angaben Pinnows gefunden, daß es recht beständig ist und sich bequem aus Alkohol umkristallisieren läßt. Vergl. auch S. 564.

mit $NaNO_2$ versetzt. Als nach dem Erkalten in Wasser gegossen wurde, schied sich sofort eine weiße Masse aus, die sich nach dem Umkristallisieren aus Alkohol durch die charakteristische Kristallform (durchsichtige Blättchen) und den Schmelzp. (132°) als Dinitrosoverbindung erweist.

Auf dieselbe Weise läßt sich aus Trinitrotolylmethylnitrosamin durch Behandlung mit NH_3 das

Dinitronitrosomethyltoluylendiamin

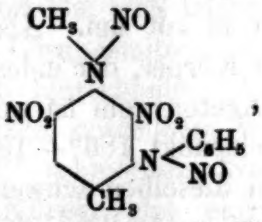


gewinnen. Dasselbe stellt nach dreimaligem Umkristallisieren aus Alkohol braungelbe Prismen vom Schmelzp. 164°[1]) dar.

0,0678 g Substanz ergaben 15,2 ccm N bei 13,5° und 767 mm Druck.

	Berechnet für $C_8H_{10}N_8O_4$:	Gefunden:
N	26,66	26,68 %.

Dinitrodinitrosomethylphenyltoluylendiamin,



läßt sich auf analoge Weise aus dem Dinitromethylphenyltoluylendiamin gewinnen. Aus Benzol + Ligroïn schwefelgelbe, zu Kugeln gruppierte Nadeln, welche bei etwa 100° sich zu zersetzen beginnen. Während die von den aliphatischen Aminresten sich ableitenden Nitrosamine relativ beständig sind, zeigen die analogen Produkte mit aromatischen Resten große Unbeständigkeit; besonders weisen ihre Dinitrosoverbindungen keinen einheitlichen Schmelzpunkt auf.

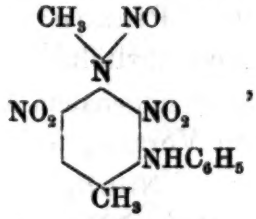
0,0450 g Substanz ergaben 9,1 ccm N bei 15,5° und 761 mm Druck.

	Berechnet für $C_{14}H_{12}N_6O_6$:	Gefunden:
N	23,33	23,65 %.

[1]) Alle diese Nitrosokörper zersetzen sich sofort nach dem Schmelzen.

Auch hier kann man auf dem S. 561 beschriebenen Wege aus Trinitrotolylmethylnitrosamin zu der Mononitrosoverbindung, dem

Dinitronitrosomethylphenyltoluylendiamin,



gelangen. Aus Alkohol + Benzol orangefarbene Nadeln vom Schmelzp. 122°. Zu dessen Gewinnung muß man von reinem, frisch destilliertem Anilin ausgehen, da sonst leicht Verschmierungen eintreten.

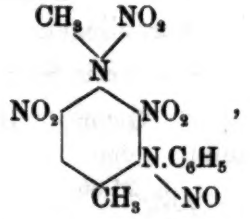
0,1207 g Substanz ergaben 21,9 ccm N bei 14° und 763 mm Druck.

	Berechnet für $C_{14}H_{13}N_5O_5$:	Gefunden:
N	21,15	21,42 %.

Der Körper liefert mit $NaNO_2$ in Eisessig ebenfalls die Dinitrosoverbindung. —

Um schließlich einen Repräsentanten aus der Nitraminreihe zu gewinnen, stellte ich das

Dinitromethylnitramidonitrosophenyltoluidin,



her, durch Lösen des Dinitromethylnitramidophenyltoluidins in lauwarmem Eisessig und Versetzen mit $NaNO_2$ bis zur Entfärbung. Aus Benzol + Alkohol umkristallisiert, stellt es weißgelbe Nadeln dar, welche sich im Röhrchen bei etwa 110° anfangen zu bräunen, um bei 141° unter Zersetzung zu schmelzen.

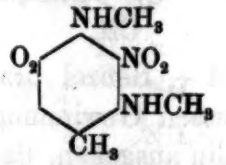
0,0766 g Substanz ergaben 14,5 ccm N bei 10° und 753 mm Druck.

	Berechnet für $C_{14}H_{12}N_6O_7$:	Gefunden:
N	22,34	22,50 %.

Hierbei ist noch folgendes zu erwähnen:

Gattermann[1]) gewann aus seinem s-Dinitromethyl-p-toluidin die gewöhnliche Dinitrobenzoësäure, indem er in die heiße alkoholische Lösung desselben, die mit etwas „mäßig konzentrierter Schwefelsäure" versetzt war, einen Strom von salpetriger Säure leitete. Pinnow[2]) hat dieselbe Reaktion erfolglos auf das Trinitromethyltoluidin anzuwenden gesucht.

Nach den leider höchst ungenauen Angaben Gattermanns über diesen interessanten Vorgang wurde nun die Verbindung



behandelt, es resultierten jedoch nur schwarze verkohlte Massen. Ich ging daher von der Dinitrosoverbindung des Körpers aus, erhitzte dieselbe mit einem Gemisch (1:1) von konzentrierter und verdünnter Schwefelsäure und etwas Alkohol gerade so lange, bis die Reaktion und Gasentwicklung vorüber war, und goß die klare Lösung in Wasser. Dabei scheiden sich braune Flocken ab, welche sich, wenn man mit dem Erhitzen nicht zu weit gegangen war, aus Alkohol + Wasser, zuletzt aus Alkohol umkristallisieren lassen. Der Schmelzpunkt liegt (ungenau) bei 186°. Laut einer angestellten Stickstoffbestimmung scheint ein Gemisch von Dinitronitrosomethyltoluidin und Dinitromethyltoluidin vorzuliegen.

0,0535 g Substanz ergaben 10,0 ccm N bei 14,5° und 761 mm Druck.

	Berechnet für $C_8H_8N_4O_5$: (Dinitronitrosomethyltoluidin)	Gefunden:	Berechnet für $C_8H_7N_3O_4$: (Dinitromethyltoluidin)
N	23,23	21,96	19,99 %

Bei einem ferneren Versuche, die Methylamidogruppe durch Wasserstoff zu ersetzen, wurde das Trinitromethyltoluidin in konzentrierter Salpetersäure suspendiert, diese mit Salpetrigsäure-Gas gesättigt und in siedenden Alkohol gegossen; nachdem die Reaktion — wohl der Salpetersäure auf den Alkohol — vorüber ist, läßt man erkalten und erhält einen reichlichen kristallinischen Niederschlag des, wie das

[1]) Ber. 18, 1487. [2]) Das. 30, 841.

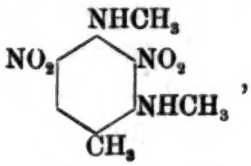
ganze Verhalten zeigte und die Analyse bestätigte, Trinitrotolylmethylnitrosamins.

0,1230 g Substanz ergaben 25,2 ccm N bei 20,5° und 752 mm Druck.

	Berechnet für $C_8H_7N_5O_7$:	Gefunden:
N	23,33	23,46 %.

Das

Dinitrodimethyltoluylendiamin,

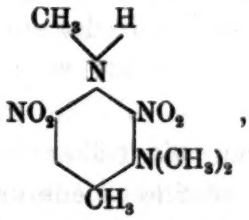


ebenso behandelt, liefert die reinen Kristalle seiner Dinitrosoverbindung.

V. Reduktionsversuche.

Wie bereits auf S. 540 angedeutet, sollte die Fähigkeit zweier orthoständiger Amidogruppen in dieser Körperklasse, Ringschluß zu bilden, dadurch gezeigt werden, daß man die zum Methylamidorest in Nachbarstellung befindliche Nitrogruppe reduziert. Damit nun aber der Ringschluß wirklich in der gewünschten Weise erfolge, muß man dafür sorgen, daß nach keiner anderen Seite hin ein solcher möglich sein kann. Daher wurde die labile Nitrogruppe zunächst durch die Dimethylamidogruppe ersetzt.

Dinitrotrimethyltoluylendiamin,



6,4 g Trinitromethyltoluidin wurden in heißem Alkohol gerade gelöst und mit 6 g einer 33 %igen alkoholischen Lösung von Dimethylamin versetzt. Es tritt alsbald lebhafte Reaktion ein, und, wenn man langsam abkühlen läßt, scheiden sich hellbraune Nadeln von bedeutender Länge ab. Im Interesse einer rascheren Gewinnung reinen Materials ist es jedoch

zweckmäßiger, rasch abzukühlen, wodurch man gelbe Nädelchen erhält, welche nach nochmaligem Umkristallisieren aus Alkohol bei 115° schmelzen.

0,1065 g Substanz ergaben 20,4 ccm N bei 13° und 743 mm Druck.

	Berechnet für $C_{10}H_{14}N_4O_4$:	Gefunden:
N	22,04	22,13 %

Die partielle Reduktion wurde mit alkoholischem Schwefelammonium unternommen, und zwar wurde dies Agens zunächst im Druckkolben bei 100° angewandt. Das Reaktionsprodukt, mit Wasser versetzt, ergab ein dunkles Öl, das man durch Äther ausschütteln konnte und sich als verunreinigte Ausgangssubstanz erwies. Da die ausgeätherte Lösung beim Eindampfen nur Schmieren hinterließ, wurde versucht, aus ihr direkt ein Azimid mittels salpetriger Säure zu gewinnen. Zu diesem Behufe wurde dieselbe mit Sodalösung gerade neutralisiert, 1 g Natriumacetat zugegeben, mit Eisessig angesäuert und mit etwas Natriumnitrit versetzt: es entstand dabei ein brauner Niederschlag von so geringer Menge, daß nicht einmal eine Schmelzpunktsbestimmung damit möglich war.

Es wurde darauf versucht, statt alkoholischen Schwefelammons alkoholisches Schwefelkalium anzuwenden, um der Lösung durch Äther eventuell ein ammonfreies Amin entziehen zu können, und dieses, ohne es vorher zu isolieren, direkt mit Acetanhydrid zu behandeln: auch dieser Versuch hatte ein vollkommen negatives Resultat.

Das Schwefelalkali hatte also in beiden Fällen entweder gar nicht oder teilweise zu weit eingewirkt. Ein Ansatz mit der theoretischen Menge des Reduktionsmittels sollte hierüber Aufschluß geben; es wurde wie vorher im Druckkolben gearbeitet.

Die Lösung, genau wie früher filtriert und mit Wasser gefällt, gab ein Öl, welches wiederum mit Äther entzogen wurde. In die ätherische Lösung wurde ein lebhafter Strom von Salzsäuregas eingeleitet, welches zuerst öligen, dann festen Niederschlag eines gelben Chlorhydrats hervorrief. Dasselbe löste sich zwar leicht in Wasser (und zwar mit roter Farbe), die Lösung lieferte aber beim Neutralisieren mit NH_3 wiederum nur Schmieren.

Schien diese Methode demnach auch zunächst ein etwas günstigeres Resultat zu versprechen, so war dieselbe zu der beabsichtigten Untersuchung doch keineswegs zu gebrauchen.

Es wurden, um zum erwünschten Ziele zu gelangen, noch Reduktionsversuche gemacht mit Zinn und Salzsäure nach Hobrecker, Eisen und Salzsäure in alkoholischer Lösung, aktivem Aluminium (Aluminium-Amalgam), welches nach der Methode von Wislicenus d. J.[1]) gewonnen wurde, indessen versagten sie alle. Dieselben unangenehmen Erfahrungen machte Hepp[2]), als er auf mehrere Methoden erfolglos versuchte, Trinitrobenzol zu reduzieren. Auch Pinnow erhielt bei der Reduktion gewisser nitrierter Toluidine entweder gar keine, oder nur „schier winzige" Ausbeuten.[3])

Als ich nun aber die Versuche nach einigen Monaten wieder aufnahm und mich dabei der von Beilstein[4]) gegebenen Vorschrift zur partiellen Reduktion von Polynitroverbindungen bediente, war das Resultat ein ganz anderes. Ich wandte dazu ein Dinitrotrimethyltoluylendiamin an, welches etwa 5 Monate früher dargestellt worden war, und verfuhr wie folgt.

5 g Dinitrotrimethyltoluylendiamin wurden in etwa 25 ccm Alkohol suspendiert und mit 5 g konzentrierter Ammoniakflüssigkeit versetzt. Darein wurde Schwefelwasserstoff bis zur Sättigung geleitet und der Ansatz dann bei etwa 30° einen Tag lang stehen gelassen. Dann wurde wieder Schwefelwasserstoff eingeleitet und dieselbe Prozedur zweimal wiederholt. Nach 3 Tagen wurde von einer geringen Menge ausgeschiedener Substanz abfiltriert:

Dieselbe erwies sich zum größten Teil als aus Schwefel, Ausgangssubstanz und endlich wenigen gelben Nadeln bestehend, welch letztere auffallende Ähnlichkeit besaßen mit einem von Arppe[5]) bei ähnlichen Reduktionen erhaltenen Nebenprodukt. Mit Wasser konnte man dem ausgeschiedenen Gemenge einen Körper entziehen, dessen Lösung mit Säuren unter S-Abscheidung schweflige Säure entwickelte, mit NaOH

[1]) Dies. Journ. [2] 54, 44.
[2]) Ann. Chem. 215, 348.
[3]) Dies. Journ. [2] 62, 513.
[4]) Ann. Chem. 155, 14. [5]) Das. 46, 114.

versetzt, aber Ammoniakgeruch erzeugte; derselbe war also zweifellos Ammoniumhyposulfit, welches sich als Nebenprodukt bei der Reduktion gebildet hatte. Dessen konzentrierte wäßrige Lösung setzt sich häufig auch als besondere Schicht unter der alkoholischen Lösung ab. —

Die dunkelrote, fast schwarze Lösung wurde nun mit Eisstücken versetzt, welche nach kurzer Zeit einen Körper in kleinen, braunen Nädelchen ausscheiden. Dieselben werden, wenn alles ausgefällt ist, abgesaugt, zur Entfernung anhaftenden Schwefels in verdünnte HCl aufgenommen[1]) und die filtrierte rote Lösung des Chlorhydrates mit NH_3 neutralisiert, wobei jede Erwärmung zu vermeiden ist. Es scheidet sich hierbei das Amin in schwarzen Flocken ab, welche in fast allen Solventien (Alkohol, Äther, CS_2, Ligroïn, Benzol, Pyridin u. s. w.) spielend leicht löslich sind; durch Kochen mit Wasser oder Schwefelwasserstoffwasser kann man sie nicht umkristallisieren, da sie bei jeder Erwärmung über 70° in schwarze Schmieren übergehen.

Eine Reinigung und kristallinische Gewinnung des Körpers ist nur dadurch möglich, daß man ihn in wenig kaltem Alkohol löst und die Lösung mit Eisstücken versetzt stehen läßt. Alsbald bilden sich braune, an einer Seite schräg abgeschnittene Prismen, welche unter dem Mikroskop durchscheinend sind und bei 61,5°—62° schmelzen.

I. 0,1104 g Substanz ergaben 0,2182 g CO_2 und 0,0724 g H_2O.
II. 0,1421 g Substanz ergaben 0,0896 g H_2O.
III. 0,1065 g Substanz ergaben 22,8 ccm N bei 14° und 756 mm Druck.

	Berechnet für $C_{10}H_{16}N_4O_2$:	Gefunden: I.	II.	III.
C	53,55	53,89	—	—
H	7,14	7,35	7,07	—
N	25,0	—	—	25,04 %.

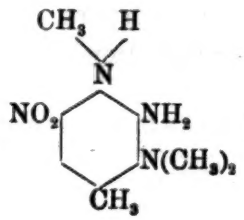
Der Körper war also zweifellos ein

Nitrotrimethyltriamidotoluol

vom Schema

---

[1]) Dadurch gelingt leicht die gleichzeitige Trennung von der Ausgangssubstanz, welche nur in konzentrirter HCl löslich ist.



Ich glaubte nun annehmen zu dürfen, daß der günstige Erfolg nur der Reduktionsmethode zu verdanken sei, und versuchte genau wie früher, ein neues Quantum Dinitrotrimethyltoluylendiamin darzustellen; dasselbe wurde genau wie soeben beschrieben behandelt, und ergab zu meinem größten Erstaunen ein negatives Resultat. Genau ebenso verhielten sich drei weitere Ansätze.

Ich war nun genötigt, das Gelingen des vorigen Versuches nur dem Umstande zuzuschreiben, daß er mit ca. 5 Monate alter Substanz unternommen worden war, und bemühte mich, ein „künstliches Altern" etwa dadurch herbeizuführen, daß ich die Substanz in Aceton löste und mit Wasser fällte; denn zuerst glaubte ich, beim Lagern gehe die Substanz in ein analoges Isomeres über, wie die Dimethylverbindung bei der Behandlung mit verschiedenen Solventien.

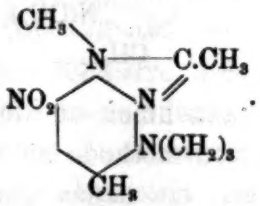
Auch mit solcher Substanz unternommene Versuche blieben erfolglos.

Endlich kam ich auf den Gedanken, das Dinitrotrimethyltoluidin nach seiner Reindarstellung zu trocknen und im Trockenofen bei etwa 100° 8 Stunden lang sich selbst zu überlassen. Hierbei schmolz es teilweise und wurde, nachdem es wieder erstarrt war, zu einem gelben Pulver zerrieben, welches schon in seinem Aussehen wesentlich an die zuerst verwandte, alte Substanz erinnerte.

Zweifellos findet nun bei diesem Prozeß eine Veränderung des Moleküls statt. Denn die mit so behandeltem Material unternommenen Reduktionsversuche waren erfolgreich und lieferten in guter Ausbeute das auf S. 568 beschriebene Produkt. Dasselbe ist, wenn alle Bedingungen eingehalten werden, auf diese Weise noch etwas reiner zu erhalten. Die Ausbeuten sind schwankend; während ich bei einem Versuche etwa 65 % der Theorie erhielt, lieferten andere kaum 10 %,

sodaß die Gewinnung des Körpers in genügender Menge mit außerordentlichen Schwierigkeiten verbunden ist.

Nitromethyldimethylamidodimethylbenzimidazol,



Um zu diesem Körper, dem Ziele dieses Teiles der Untersuchung zu gelangen, wurden 0,6 g des vorher wie angegeben gereinigten, kristallinischen[1]) Amins mit 0,3 g Acetanhydrid (also einem Überschusse) übergossen; dabei geht dasselbe unter starker Erwärmung in Lösung. Das Gemisch wird nun $^1/_2$ Stunde lang auf dem Wasserbade erhitzt. Nach Verlauf dieser Zeit kristallisieren federartige, braune Gebilde aus, schließlich wird alles fest. Die sehr harten Kristalle lösen sich leicht in Alkohol und können daraus mit Eis gefällt werden. Unter Umständen wird die Lösung des Amins in Acetanhydrid bereits durch Reiben mit dem Glasstab fest.

Die so gewonnene gelbe Masse wird wiederum in Alkohol gelöst, und die Lösung mit 2—3 Tropfen Ammoniak und gerade so viel Wasser versetzt, bis eine geringe Ausscheidung erfolgt. Bringt man dieselbe dann durch vorsichtiges Erwärmen wieder zur Lösung, so scheidet sich nach dem Erkalten der Körper in Gestalt gelber Blättchen von bläulichem Reflex ab. Der Schmelzpunkt liegt bei 146,5°.

I. 0,0788 g Substanz ergaben 0,1688 g CO_2 und 0,0483 g H_2O.
II. 0,0773 g Substanz ergaben 15,2 ccm N bei 15,5° und 748 mm Druck.

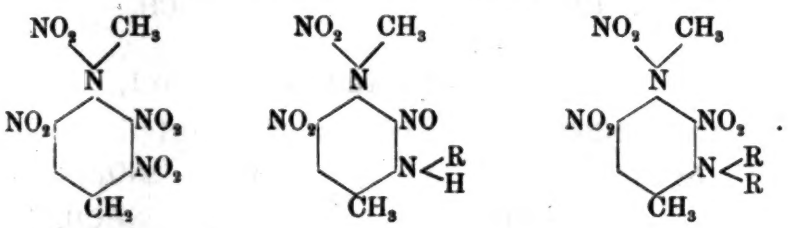
	Berechnet für $C_{12}H_{16}N_4O_2$:	Gefunden: I.	II.
C	58,20	58,42	—
H	6,45	6,81	—
N	22,58	—	22,59 %.

Die Ausbeuten an reiner Substanz sind außerordentlich gering.

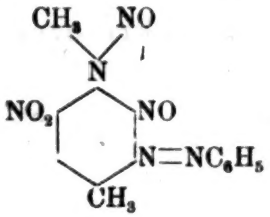
[1]) Das durch Fällen mit Ammoniak erhaltene Rohprodukt liefert nur Schmieren.

Ergebnisse vorliegender Untersuchung in gedrängter Übersicht.

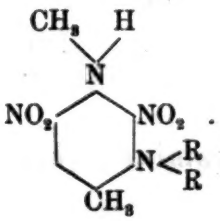
I. Produkte aus Aminen und Trinitrotolylmethylnitramin vom Typus:



Außerdem: Methylnitrosonitromethylnitrosamidoazobenzol,

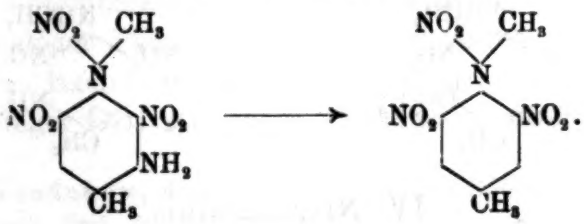


II. Produkte aus Aminen mit Trinitromethyltoluidin vom Typus:

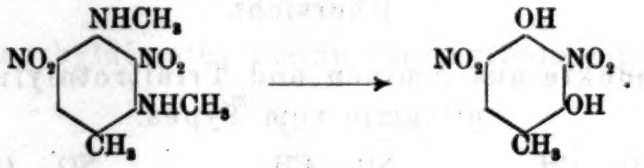


III. Untersuchungen über die Konstitution der fraglichen Verbindungen.

Dinitrotolylmethylnitramin.



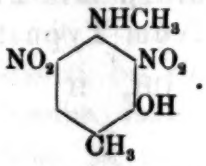
Dinitrokresorcin,



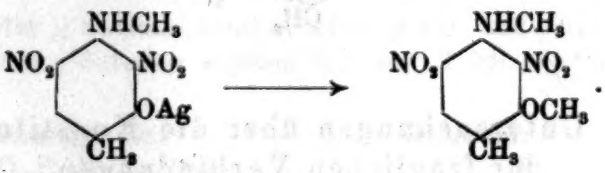
Dinitromethylamido-p-kresol,

Dinitrokresorcin,

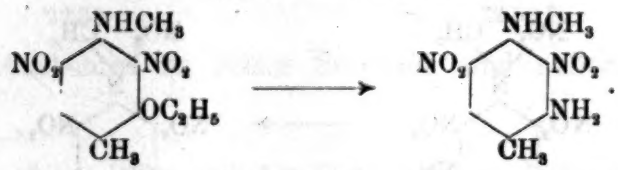
Dinitromethylamido-o-kresol,



Dinitromethylamido-o-kresylmethyläther,



Dinitromethyltoluylendiamin,

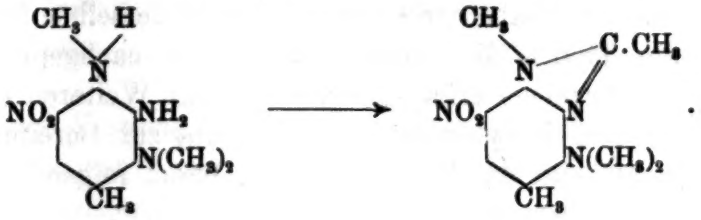


IV. Nitrosamine.

V. Reduktion.

Nitrotrimethyltriamidotoluol,

Nitromethyldimethylamidodimethylbenzimidazol,



Über Thujen;

von

J. Kondakow und V. Skworzow.

(Aus dem Laboratorium des pharmaceutischen Instituts zu Dorpat.)

In einer Mitteilung des einen[1]) von uns waren Tatsachen angeführt worden, welche die Entstehung nicht einheitlicher Bornylene aus dem Methylester der Bornylxanthogensäure wahrscheinlich machten. Obgleich uns damals der Mangel an Untersuchungsmaterial hinderte, die Versuche zu beenden, so zweifelten wir nicht daran, daß bei der Wiederholung der Versuche mit größeren Quantitäten, die wir jetzt vorbereitet haben, dieselben Tatsachen konstatiert würden.

Noch mehr überzeugt sind wir davon durch die Beobachtung anderer analoger Fakta, unter anderem durch die Bereitung des Thujens nach der Xanthogenmethode. Bei der Untersuchung einiger Derivate dieses Kohlenwasserstoffes[2]) war von

---

[1]) J. Kondakow, dies. Journ. [2] 67, 280 (1903).

[2]) Chemik. Zeit. 26, Nr. 62 (1902).

uns beobachtet worden, daß der nach Tschugaeffs Verfahren[1]) dargestellte Kohlenwasserstoff nicht einheitlich ist, da er immer eine niedriger und eine höher siedende Fraktion enthält.

So zeigte es sich, daß die bei 152°—156° siedende Fraktion, welche von den früheren Versuchen nachgeblieben war, folgende Eigenschaften hatte:

$$d\,\frac{16^\circ}{4^\circ} = 0{,}8826. \qquad n_{D16^\circ} = 1{,}45329. \qquad MR = 44{,}17.$$

$$\alpha_D = +\,8^\circ\,6'. \qquad (\alpha)_D = +\,9^\circ\,43'.$$

Gegenwärtig haben wir durch das nach derselben Methode dargestellte Thujen die früheren Tatsachen nachgeprüft und das gleiche Ergebnis erhalten, wie aus dem Weiteren ersichtlich wird. Der Thuylalkohol, welcher uns zur Bereitung des Xanthogenats und des Thujens diente, besaß folgende Eigenschaften: er siedete bei 12 mm bei 98,5°—101°.

$$d\,\frac{20^\circ}{4^\circ} = 0{,}9220, \qquad n_D = 1{,}46405, \qquad MR = 45{,}49,$$

$$(\alpha)_D = +\,61^\circ\,5',$$

d. h. er besaß dieselben Eigenschaften wie das frühere Präparat.

Das Rohthujen, gewonnen aus dem Xanthogenat dieses Alkohols, siedete in großen Intervallen von 149°—169°.

Bei sorgfältiger fraktionierter Destillation über Natrium wurden folgende Fraktionen erhalten: A) von 149°—151,5°, B) von 151,5°—156°, C) von 156°—169°.

Die Eigenschaften dieser Fraktionen waren folgende:

	149°—151,5°	151,5°—156°	156°—169°
$d\,\frac{19^\circ}{4^\circ}$ =	0,8245	0,8249	0,8250
n_D =	1,44889	1,44999	1,45189
MR =	44,28	44,28	44,45
α_D =	+ 29° 38′	+ 16° 58′	+ 3° 21′ (50 mm)
$(\alpha)_D$ =	+ 35° 56′	+ 20° 40′	+ 4° 3′.

Die Fraktion A wurde in zwei weitere zerlegt:

	147°—150,5°	150°—151½°
d_{18° =	0,8258	0,8260
n_D =	1,44929	1,45001
MR =	44,22	44,20
α_D =	+ 20° 10′	+ 35° 15′
$(\alpha)_D$ =	+ 48° 82′	+ 40° 15′.

[1]) Ber. **33**, 3118 (1900); **34**, 2276 (1901); Journ. d. russ. physik.-chem. Ges. **34**, 854 (1902).

Aus der Fraktion B wurden gleichfalls zwei Fraktionen erhalten:

	151,5°—152,5°	152,5°—156°
$d_{17°}$	= 0,8279	0,8286
n_D	= 1,44999	1,44909
MR	= 44,14	44,05
α_D	= + 23° 22′	+ 9° 58′
$(\alpha)_D$	= + 28° 12′	+ 12° 1′.

Die Fraktion C veränderte sich bei der weiteren Destillation fast gar nicht. Sie siedete bei 156°—168°.

$d_{17°} = 0{,}8286.$ $n_D = 1{,}45259.$ $MR = 44{,}32.$ $\alpha_D = + 2° 56'.$
$(\alpha)_D = + 3° 33'.$

Beim Vergleich dieser Ergebnisse mit den Ergebnissen von Tschugaeff zeigt sich ein großer Unterschied sowohl in ihrem Verhalten zum Ausgangsalkohol, als auch in den Eigenschaften der aus ihm erhaltenen Kohlenwasserstoffe. So besaß der Alkohol von Tschugaeff ein bedeutend größeres Drehungsvermögen, + 69° 19′, als bei uns, + 60° 59′; dabei hatten die Thujene von Tschugaeff nach der Xanthogenmethode und aus dem Thuylamin folgende Eigenschaften:

151°—152,5°: $d\,\frac{20°}{4°} = 0{,}8275,\ n_D = 1{,}45042,\ MR = 44{,}21,\ \alpha_D = -4° 30',$

151°—153°: $d\,\frac{20°}{4°} = 0{,}8263,\ n_D = 1{,}45022,\ MR = 44{,}25,\ (\alpha)_D = -8° 23',$

d. h. sowohl in der Siedetemperatur als auch im spezifischen Drehungsvermögen unterschied sich sowohl das eine als auch das andere Thujen von dem unseren.

Die Ursache dieser Verschiedenheit glaube ich darin zu sehen, daß Tschugaeff nur die Siedetemperatur der mittleren und größten Fraktion anführt, die er von der niedrig- und der höhersiedenden durch Destillation abgetrennt hat.

Was die höher siedende Fraktion unseres Thujens anbelangt, so enthält sie wahrscheinlich das Isothujen von Semmler und Wallach, wie es auch genügend durch die erhöhte Siedetemperatur, größeres spezifisches Gewicht und geringeres spezifisches Drehungsvermögen bewiesen wird.

Bezüglich der scharfen Unterschiede in den optischen Eigenschaften unseres Thujens und dem Tschugaeffs könnte man annehmen, daß sie auf Verschiedenheit dieser Präparate beruhen: bekanntlich besaßen die Präparate Tschugaeffs ge-

ringes Linksdrehungsvermögen, während das unsere bedeutendes Rechtsdrehungsvermögen besaß.

Bei dieser Gelegenheit wollen wir hier an eine Bemerkung von Tschugaeff erinnern, als ob beim Überhitzen, welches zu Ende bei der Zerlegung des Thuylxanthogenats stattfindet, aus ihm ein Thujen mit Rechtsdrehung erhalten würde: $\alpha_D = +21^0\ 83'$, Siedetemperatur 151°—153°, scheinbar auf Kosten eines sich schwerer zerlegenden Xanthogenats.

Wenn wir diese Hinweise in Betracht ziehen und mit den Tatsachen, welche wir besitzen, vergleichen, so zeigt es sich, daß die Xanthogenatmethode zur Gewinnung von Kohlenwasserstoffen weitaus nicht ideal ist und nicht nur größter Umsicht, sondern auch einer allseitigen Prüfung bedarf. Schon jetzt unterliegt es keinem Zweifel, daß bei diesem Verfahren durchaus nicht absolut reine Kohlenwasserstoffe von gleichem Drehungsvermögen erhalten werden, was nebenbei auch bei den Menthenen beobachtet wurde.

Anderseits ist dabei augenscheinlich sowohl hier als bei anderen Methoden die Möglichkeit tiefer chemischer Umwandlungen, wie z. B. Isomerisationen, nicht ausgeschlossen; besonders instruktiv ist es beim Thujen, dessen Uneinheitlichkeit jetzt außer allem Zweifel steht.

Es drängt sich die Frage auf, worauf beruht diese Isomerisation?

Der Entdecker des Verfahrens ist geneigt, die Ursache dieser Erscheinungen in der Nichtbeobachtung der Darstellungsbedingungen zu sehen, im Überhitzen bei der Zerlegung des Xanthogenats u. s. w.

In diesem Falle werden zu den wesentlichen Unzulänglichkeiten des Verfahrens die schwer zu regulierenden Reaktionsbedingungen zu zählen sein, die Unmöglichkeit, eine wenn auch nur teilweise Überhitzung des Xanthogenats zu vermeiden.

Anderseits wiederum, trotz der scheinbaren Wahrscheinlichkeit dieser Erklärung, widerspricht diesem die Unfähigkeit des Thujens, beim Erhitzen bis auf 250° sich zu Isothujen zu isomerisieren, worauf Tschugaeff hinwies. Von weiteren Erklärungen absehend, kann man nicht umhin, die Tatsache anzuführen, daß auf die Gegenwart des Isothujens im Thujen

vielfach die Neigung des letzteren, sich in das erstere zu isomerisieren, hinweist, wie wir es auch im gegebenen Fall beobachten.

Endlich ist es auch möglich, daß das Xanthogenat aus einem Gemenge der Thuyl- und Isothuylverbindung besteht.

Auf die Aufklärung der oben angeregten Fragen kommen wir baldigst zurück.

12./25. April 1903.

Nachtrag.

In der soeben erhaltenen Nr. 4 der Sitzungsberichte der chemischen Sektion der russischen physikalisch-chemischen Gesellschaft S. 81, welche 10 Tage nach dem Abschicken dieser Bemerkung erschien, befindet sich eine Mitteilung von Tschugaeff, in welcher das Entstehen isomerer Kohlenwasserstoffe beim Zerlegen der Xanthogenate überhaupt und die Gegenwart des Camphens im Bornylen im besonderen nicht zugelassen wird, indem er die von mir in der Mitteilung über das Bornylen[1]) angeführten Tatsachen für nicht genügend beweisend hält.

Nach seiner Auffassung befindet sich im Bornylen aus dem Xanthogenat kein Camphen; während der Esterifikation des Bornylens nach meinem Verfahren ($ZnCl_2$) findet eine teilweise Umwandlung desselben in das Camphen statt, wobei er solche Isomerisation in Gegenwart von Zinkchlorid für „durchaus festgestellt" hält.

Hier verfällt Tschugaeff in den Fehler, daß er zwei verschiedene Kategorien von Erscheinungen, nämlich die isomere Umwandlung, welche unter der Einwirkung von Zinkchlorid im Momente des Entstehens, z. B. der Kohlenwasserstoffe aus Alkoholen, und die Wirkung dieses Salzes auf fertige Kohlenwasserstoffe verwechselt.

So gut die erste Kategorie erklärt ist, so wenig ist die andere festgestellt. Daher wäre es interessant zu erfahren, welche „durchaus festgestellte" Fälle von Isomerisation fertiger Kohlenwasserstoffe bei gewöhnlicher Temperatur unter der Einwirkung von Zinkchlorid Tschugaeff hier meint.

Die zweite Isomerisationskategorie als etwas zweifellos Festgestelltes ansehend, hält Tschugaeff auch die Bildung des

[1]) Dies. Journ. [2] 67, 280 (1903).

nicht einheitlichen Chlorhydrates bei der Behandlung des Bornylens mit Chlorwasserstoff für nicht beweisend; zu Gunsten der Gegenwart des Camphens läßt er dabei erstens die Isomerisation des Bornylens in Camphen, welche bis jetzt noch von niemand erwiesen ist, zu; zweitens weist er auf die mögliche Entstehung zweier Chlorhydrate hin, was selbstverständlich auch von uns nicht vergessen war, wobei das eine die Eigenschaften des Chlorwasserstoffcamphens besitzt; dieses ist wohl kaum möglich in Anbetracht der gleichen Eigenschaften des Menthomenthylchlorids und Carvomenthylchlorids.

Zur Begründung seiner Ausführung über die Einheitlichkeit des Bornylens aus dem Xanthogenat weist Tschugaeff darauf hin, daß Wagner und Bryckner bei der Oxydation desselben mit Permanganat „theoretische Mengen von Camphersäure" erhalten haben.

Hierbei berücksichtigte Tschugaeff erstens nicht, daß diese Forscher nicht das Bornylen aus dem Xanthogenat, sondern das aus dem Bornyljodid oxydierten, dann wurden aus 2,5 g des Kohlenwasserstoffs an Stelle von 3,6 g nur 2 g roher Kamphersäure erhalten, folglich nur 56 %, d. h. eine Menge, die weit von der theoretischen entfernt ist.

Zweitens unterliegt es keinem Zweifel, daß Wagners Bornylen noch Reste von Camphen enthielt, da diese beiden Kohlenwasserstoffe von ihm nach dem Verfahren von Bertram und Walbaum getrennt wurden.

Bezüglich dieses Verfahrens ist nach den Untersuchungen von Dodgé[1]) bekannt, daß nur 77 % des reinen Camphens sich in den essigsauren Isobornylester umsetzen, was auch gerade durch die quantitativen Ergebnisse an Camphersäure und die Eigenschaften des Bornylens von Wagner bestätigt wird.

Um endlich noch mehr die vorteilhaften Seiten der Xanthogenatmethode hervortreten zu lassen, durch welche die Isomerisation vermieden wurde, stellt Tschugaeff die anderen Methoden gegenüber und weist z. B. darauf hin, daß das Bornylamin bei der Einwirkung von salpetriger Säure auch keine Spur von Bornylen gibt, anstatt dessen ein flüssiger Kohlenwasserstoff erhalten wird, aus welchem Camphen abgeschieden

[1]) Journ. Amer. Chem. Soc. 24, 650 (1902).

wurde; neben ersterem wurde dabei in der Hauptsache noch ein kristallinischer Alkohol gefunden, „welcher weder mit dem Borneol noch mit dem Isoborneol identisch ist".

Die angeführten Fälle enthalten nichts Unerwartetes und bestätigen nicht die Annahme von Tschugaeff, da sie wiederum zur ersten Kategorie sozusagen nicht direkter Isomerisationen gehören. Die Beobachtungen stellen wohl kaum etwas Neues dar, weil die hydroaromatischen Alkohole in den meisten Fällen Gemenge von Aminen geben, was insbesondere für das Borneol bekannt ist aus den Untersuchungen von Forster; es ist das ein Grund anzunehmen, daß auch das Bornylamin von Tschugaeff aus einem Gemenge von Bornylamin und Neobornylamin bestand. Anderseits ist auch bezüglich der einheitlichen hydroaromatischen Amine bekannt, daß sie beim Bearbeiten mit salpetriger Säure ein Gemenge von Alkoholen oder die ihnen entsprechenden Zerfallsprodukte geben. Was den neuen kristallinischen Alkohol anbelangt, den Tschugaeff aus dem sogenannten Bornylamin erhalten hat, so wird er, wie anzunehmen, nichts anderes sein, als der Alkohol, welcher zuerst aus dem Bornylaminnitrit von Lampe[1]) mit dem Schmelzpunkt 159° und später von Wallach[2]) aus dem Formylbornylamin erhalten worden ist; vielleicht entspricht gerade dieser dem Neobornylamin.

Wenn wir dieses alles mit den oben beschriebenen Tatsachen vergleichen, so erlaube ich mir zu behaupten, daß die Xanthogenatmethode eine aufmerksame und vorsichtige Anwendung[3]) verlangt, bis endgiltig ihre Vorzüge und Nachteile den anderen Methoden gegenüber konstatiert sind.

24. April/7. Mai 1903. J. Kondakow.

---

[1]) Dissert., Göttingen 1889, S. 41.

[2]) Ann. Chem. 269, 351 (1892).

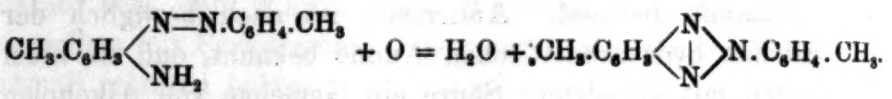
[3]) Augenblicklich sind wir im Besitz eines Thujens von der Siedetemperatur 147,5° — 149°, $d\,\frac{20^\circ}{4^\circ} = 0{,}8219$, $n_D = 1{,}44718$, $(\alpha)_D = +90^\circ 81'$, welches aus dem Thujen von der Siedetemperatur 150° — 151,5°, $d\,\frac{18^\circ}{4^\circ} = 0{,}8267$, $n_D = 1{,}45009$, $(\alpha)_D = +40^\circ 15'$ nach einem Verfahren abgeschieden worden ist, das wir in kürzester Zeit beschreiben werden.

Ein Verfahren zur Darstellung von Phentriazolen;

von

K. Elbs und W. Keiper.

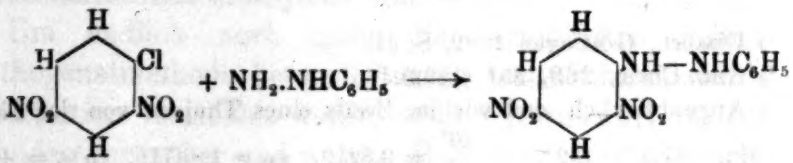
Die ersten Vertreter aus der Körperklasse der Phentriazole (Pseudoazimide, Indodiazole) sind von **Zincke**[1]) dargestellt durch Oxydation von o-Aminoazoverbindungen; beispielsweise entsteht aus o-Aminoazotoluol ein Phentriazol nach der Gleichung:



Diese Ringschließung läßt sich auch durch die Einwirkung von Thionylchlorid erreichen.[2]) Im technischen p-Aminoazobenzol haben **Gattermann** und **Wichmann**[3]) einen Gehalt an n-Phenylphentriazol

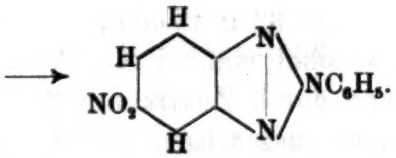
nachgewiesen, dessen Vorkommen sich durch eine Oxydation von o-Aminoazobenzol erklärt, welches als Nebenprodukt darin vorkommt.

Eine weitere Reaktion zur Gewinnung von Phentriazolen ist von **Willgerodt**[4]) aufgefunden und durch **Kehrmann** und **Messinger**[5]) in ihrem Verlaufe festgestellt worden; 1,2,4-Chlordinitrobenzol und Phenylhydrazin setzen sich im Sinne des folgenden Schemas um:

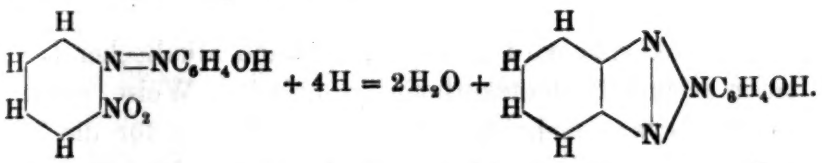


---

[1]) Ber. 18, 28, 3132; 3142 (1885).
[2]) Michaelis u. Erdmann, Ber. 28, 2192 (1895).
[3]) Ber. 21, 1633 (1888).
[4]) Willgerodt, dies. Journ. [2] 40, 252 (1889).
[5]) Kehrmann u. Messinger, Ber. 25, 901 (1892).

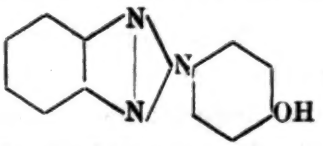


Bei Gelegenheit von Untersuchungen über die elektrochemische Reduktion von o-, p- und m-Nitroazokörpern haben wir gefunden, daß dabei sich die o-Nitroazoverbindungen ganz anders verhalten, als die p- und m-Isomeren und glatt in Phentriazole übergehen; z. B.

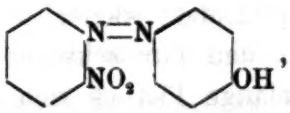


Ebensogut wie an einer Nickeldrahtnetzkathode in schwach alkalischer Lösung gelingt die Schließung des Triazolrings auch bei chemischer Reduktion mit Zinkstaub beim Erwärmen der alkalischen Lösung des o-Nitroazokörpers.

1. Phenolphentriazol,



Für die Darstellung des Ausgangsmaterials, o-Nitrobenzolazophenol,



erwies sich eine Bemerkung Bambergers[1]) nützlich, wonach die Kuppelung von Nitrodiazosalzen mit Phenolen mitunter besser in saurer alkoholischer Lösung als in alkalischer gelingt. 50 g technisches o-Nitranilin werden mit 80—120 g konzentrierter Salzsäure zu einem Brei angerieben und nach dem Verdünnen auf 1 l mit konzentrierter Natriumnitritlösung unter Einwerfen von Eisstücken so lange versetzt, bis Jodkaliumstärkekleisterpapier dauernd gebläut wird. Diese Diazolösung wird in eine durch Einwerfen von Eis stets auf 0°

[1]) Ber. 28, 846 (1895).

gehaltene Mischung von 32 g Phenol, 300—400 ccm Wasser und 20—50 ccm Alkohol einfiltriert. Nach einigem Stehen wird die rote Lösung durch Zusatz von 200—250 g kristallisiertem Natriumacetat ausgesalzen, der braune Farbstoff abgenutscht, mit heißem Wasser gedeckt und aus siedendem, wäßrigem Alkohol umkristallisiert. Die Ausbeute an reinem o-Nitrobenzolazophenol ist sehr gut; der Farbstoff bildet nach dem Umkristallisieren ein dunkelrotes, kristallines Pulver, das bei 157° schmilzt. Nölting[1]) giebt den Schmelzp. 157° bis 158° an.

Der Azokörper wird in heißer, schwach alkalischer Lösung an einer Nickeldrahtnetzkathode in üblicher Weise reduziert, indem man etwas mehr Strom zuführt, als sich für die Lieferung von 4 H-Atomen auf 1 Mol. Azokörper berechnet. Aus der heißen, dunkeln Kathodenflüssigkeit wird durch Ansäuern mit Salzsäure das Phenolphentriazol ausgefällt, nach dem Erkalten abgesaugt, mit heißem Wasser gedeckt und aus siedendem, verdünntem Alkohol unter Zusatz von Tierkohle umkristallisiert. Die Ausbeute beträgt etwa 80 % der berechneten Menge.

Phenolphentriazol kristallisiert in grauweißen, feinen Nadeln, schmilzt unzersetzt bei 217°—219° und löst sich in Wasser kaum, in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln in der Hitze leicht, in der Kälte beträchtlich weniger. Aus der Lösung in kalter konzentrierter Schwefelsäure fällt es durch Wasser unverändert wieder aus. Phenolphentriazol zeigt keine basischen und nur schwach saure Eigenschaften; in verdünnter Natronlauge löst es sich leicht, nicht aber in Sodalösung; durch Kohlensäure wird es aus seiner alkalischen Lösung abgeschieden.

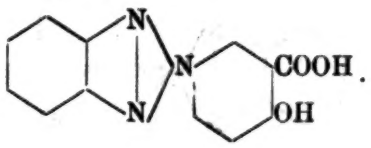
Eine Verbrennung ergab: 0,1591 g angewandte Substanz; 0,3979 g CO_2; 0,0766 g H_2O.

Berechnet für $C_{12}H_9N_3O$:	Gefunden:
C = 68,2	68,2 %
H = 4,3	5,4 „.

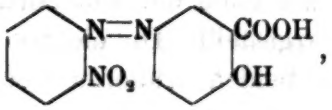
0,3343 g Substanz erhöhten den Siedepunkt von 13,04 g absolutem Alkohol um 0,15°, woraus sich das Mol.-Gew. 194 berechnet, während die Formel $C_{12}H_9N_3O$ 211 verlangt.

[1]) Ber. 20, 2998 (1887).

2. Salicylsäurephentriazol,



o-Nitrobenzolazosalicylsäure,



findet sich bisher nicht beschrieben; zur Darstellung der Verbindung werden 50 g o-Nitranilin, wie oben beschrieben, diazotiert, und mit einer Lösung von 50 g Salicylsäure in etwa 500 g 10%iger Natronlauge gekuppelt; nach einstündigem Stehen wird der Azofarbstoff durch verdünnte Salzsäure ausgefällt, abgesaugt, mit kochendem Wasser gut ausgewaschen und bei 100° getrocknet. o-Nitrobenzolazosalicylsäure bildet ein braunrotes, kristallines Pulver, schmilzt bei 215°—217° und löst sich in Wasser sehr wenig, in heißem Alkohol und Eisessig leicht; die Alkalisalze sind in Wasser leicht mit dunkelroter Farbe löslich.

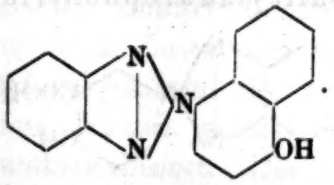
Die Reduktion der Azoverbindung zum Triazol geschieht ebenso wie beim Phenolphentriazol; man fällt die Kathodenflüssigkeit heiß mit Essigsäure, saugt den braunen Niederschlag nach dem Erkalten ab und reinigt ihn durch Umkristallisieren aus mäßig verdünntem Eisessig.

Salicylsäurephentriazol kristallisiert in feinen weißen Nadeln, schmilzt unzersetzt bei 296°—297°, löst sich in Wasser äußerst schwer, mäßig leicht in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln. Mit verdünnter Natronlauge bildet es ein ziemlich schwer lösliches Natriumsalz; von kochender Sodalösung wird es nur schwierig aufgenommen.

0,1527 g Substanz lieferten 22,2 ccm Stickstoff bei $B = 749$ mm und $t = 18°$.

Berechnet für $C_{13}H_9N_3O_3$:	Gefunden:
N = 16,5	16,8 %.

3. α-Naphtolphentriazol,



Das Ausgangsmaterial o-Nitrobenzolazo-α-naphtol wurde in sehr guter Ausbeute nach der Vorschrift von Bamberger und Weinsberg[1]) dargestellt. Die elektrochemische Reduktion verläuft wie in den beiden früheren Beispielen. α-Naphtolphentriazol kristallisiert aus verdünntem Alkohol oder verdünntem Eisessig in mikroskopisch kleinen Nadeln von rötlich weißer Farbe, schmilzt unzersetzt bei 203°—204° und löst sich leicht in verdünnter Natronlauge. Die ätherische Lösung fluoresziert schwach blau.

0,2120 g Substanz gaben 0,5725 g CO_2 und 0,0885 g H_2O.

Berechnet für $C_{16}H_{11}N_3O$:	Gefunden:
C = 73,75	73,7 %
H = 4,3	4,7 „ .

Viele o-Nitroazokörper sind durch Kuppelung von diazotiertem o-Nitranilin mit Phenolen und Aminen leicht erhältlich, die Reduktion verläuft meist glatt, und somit ist ein bequemer Weg zur Darstellung von Phenylphentriazolen gegeben. Wir sind mit der Untersuchung einer Reihe von Vertretern dieser Körperklasse beschäftigt.

Giessen, Physikalisch-Chemisches Universitätslaboratorium, im März 1903.

---

[1]) Ber. 28, 1888 (1895).

Berichtigungen zu Band 67.

S. 473 letzte Zeile v. u. lies n mal statt und.
S. 474 1. Zeile v. ob. lies n ten statt ersten.
S. 474 6. Zeile v. ob. lies $\frac{c_1^n}{c_2}$ statt $\frac{h_1^n}{h_2}$.
S. 473 Absatz 2 bis zum Ende S. 474 mit Anführungszeichen.
S. 476 in Zeile 11 u. 12 v. u. fehlen die Zahlen 2,6 und 2,7.
S. 478 Zeile 13 u. u. lies bewirke statt bewirkten.
S. 479 Zeile 9 v. ob. lies daß statt deß.
S. 479 Zeile 9 v. ob. lies Hydroxylgruppen statt Hydroxylgruppe.
S. 479 Zeile 11 v. ob. lies verursachen statt verursacht.